



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

*Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Compostos por Poli (L-lactídeo) e
Hidróxido Duplo Lamelar*

Dissertação de mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração de Desenvolvimento de Processos Químicos.

Aluna: Núria Ângelo Gonçalves

Orientadora: Dr^a. Liliane Maria Ferrareso Lona

Campinas/SP

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Gonçalves, Núria Ângelo

G588s Síntese e caracterização de nanocompósitos compostos por poli (l-lactídeo) e hidróxido duplo lamelar / Núria Ângelo Gonçalves. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Biopolímeros. 2. Nanocompósitos. I. Lona, Liliane Maria Ferrareso. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Synthesis and characterization of nanocomposites of poly(L-lactide) with HDL

Palavras-chave em Inglês: Biopolymer, Nanocomposite

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Claudia Sayer, Rafael Marangoni

Data da defesa: 19-03-2012

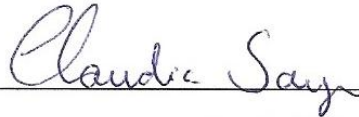
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Folha de aprovação

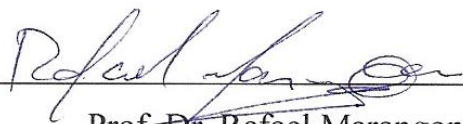
Dissertação de Mestrado defendida por Núria Angelo Gonçalves e aprovada em 19 de março de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^a. Dr.^a. Liliane Maria Ferrareso Lona

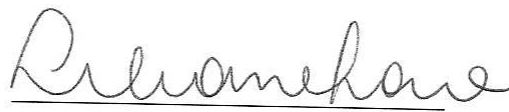


Prof.^a. Dr.^a. Claudia Sayer



Prof. Dr. Rafael Marangoni

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, written in a cursive style, which reads "Liliane Maria Ferrareso Lona". The signature is underlined.

Liliane Maria Ferrareso Lona

*Aos meus pais, Reinaldo e Maria José, meus irmãos, Nayara, Iury e
Yasmim, e ao Leandro.*

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus, por ser a força que me sustenta, por me conceder mais uma benção, que é a realização deste trabalho.

Obrigada aos meus pais, Reinaldo e Maria José, por todo amor, carinho, educação e por serem meu alicerce. Amos vocês.

Aos meus irmãos, Nayara, Iury e Yasmim, pela parceria de sempre e por acreditarem em mim.

Ao Leandro, por todo amor e por conseguir fazer da distância apenas um pequeno detalhe.

À professora Liliane Lona, eternamente obrigada, por ser minha orientadora, por toda paciência, apoio e generosidade.

À Universidade Estadual de Campinas, principalmente a Faculdade de Engenharia Química, por permitir o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus colegas de laboratório, em especial à Telma, pelas correções neste trabalho, e ao Rodrigo por partilharem seus conhecimentos, demonstrando extrema generosidade, e pelos infinitos e dignos momentos de descontração.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos, mesmo os mais distantes, pela amizade e incentivo.

E a todos que ajudaram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

*"O distraído nela tropeçou...
O bruto a usou como projétil.
O empreendedor, usando-a, construiu.
O camponês, cansado da lida, dela fez assento.
Para meninos, foi brinquedo.
Drummond a poetizou.
Já, David matou Golias, e Michelangelo extraiu-lhe a mais bela escultura...
E em todos esses casos, a diferença não esteve na pedra, mas no Homem!
Não existe 'pedra' no seu caminho que você não possa aproveitá-la para o seu próprio
crescimento."*

(Fenelon Portilho)

RESUMO

Ao longo dos últimos anos, com as fortes pressões ambientais e o aumento do preço do petróleo, os biopolímeros vêm recebendo especial atenção como substitutos para os polímeros convencionais. Para ampliar a faixa de utilização destes materiais, têm-se produzido os chamados nanocompósitos poliméricos, que são materiais híbridos consistindo de dois ou mais componentes, apresentando ao menos um destes em escala nanométrica. Com o acréscimo de uma pequena quantidade de agente de reforço, podem-se obter grandes melhoras nas propriedades destes materiais. Dentre as quais, podemos citar as propriedades térmicas e de barreira. Neste trabalho foram sintetizados o poli (L-lactídeo) (PLLA) e os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) compostos pelos cátions divalentes/trivalentes cálcio/alumínio, cálcio/ferro, e magnésio/ferro intercalados com o ânion dodecil sulfato (DDS), a partir dos quais foram sintetizados três tipos de nanocompósitos poliméricos com matriz de PLLA e como agente de reforço os HDLs, com as frações mássicas de 1 e 2 %. Os HDLs foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho. O PLLA e os nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e espectroscopia de absorção no UV-VIS. Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que a maioria dos nanocompósitos teve uma boa dispersão do agente de reforço na matriz polimérica, bem como, melhoras significantes em suas propriedades quando comparados ao PLLA puro. O aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos foi condizente com uma melhor dispersão do HDL. Com a análise de UV-VIS, observaram-se menores valores de transmitância para os nanocompósitos. Essa melhora nas propriedades dos nanocompósitos pode ampliar a faixa de aplicações deste material em diversas áreas.

Palavra chave: Poli (L-lactídeo) (PLLA), hidróxido duplo lamelar (HDL), biopolímero e nanocompósitos.

ABSTRACT

Over the years with strong environmental pressures and rising oil prices, the biopolymers are receiving special attention as substitutes for conventional polymers. To extend the range of use these materials, it has been produced the polymeric nanocomposites, that are hybrid materials consisting of two or more components, presenting at least one, dimensions in nanometer scale. It is shown that an addition of a lower amount of reinforcing agent can enhance the properties those material, such as thermal and barrier properties. In this work, were synthesized three type of nanocomposites of poli (L-lactide) (PLLA) and layered double hydroxide (LDH), with the divalent/trivalent cations calcium/aluminum, calcium/iron and magnesium/iron, intercalated with the dodecyl sulfate anion. The nanocomposites were synthesized using two different concentration (1 and 2 %) of LDH as reinforcing agent. The synthesized HDLs were characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy analyses and the nanocomposites were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, thermogravimetric, differential scanning calorimetry and UV-VIS spectroscopy analyses. The results obtained in this work show that most of the nanocomposites exhibit a good dispersion of the reinforcement agent in the polymeric matrix as well as significant improvements on their properties compared with neat PLLA. The enhancement on thermal stability of nanocomposites can be attributed to higher dispersion of reinforcement agent. UV-VIS analysis, it was observed lower transmittance values of all nanocomposites. This improvement in properties of nanocomposites can widen the range of applications this material in several areas.

Keywords: poli (L-lactide) (PLLA), layered double hydroxide (LDHs), biopolymer and nanocomposite.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XV
NOMENCLATURAS	XVI
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 ASPECTOS GERAIS	1
1.2 OBJETIVOS	4
1.2.1 Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	6
2.2 POLI (LACTÍDEO) (PLA)	7
2.3 NANOCOMPÓSITOS	12
2.3.1 Características	12
2.3.2 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos	14
2.3.3 Propriedades dos Nanocompósitos	16
2.4 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL)	18
2.4.1 Estruturas dos HDLs	19
2.4.2 Características dos Cátions Metálicos	22
2.4.3 Características dos Ânions	23
2.4.4 Métodos de Síntese	24
2.4.5 Propriedades dos HDLs	24
2.5 ESTUDOS NA ÁREA DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLI (L-LACTÍDEO) E COM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR COMO AGENTE DE REFORÇO ..	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 MATERIAIS	28

3.2	MÉTODOS DE SÍNTESE	29
3.2.1	Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	29
3.2.2	Síntese do Poli (L-Lactídeo) (PLLA).....	30
3.2.3	Síntese dos Nanocompósitos.....	30
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
3.3.1	Termogravimetria (TGA).....	31
3.3.2	Difração de Raios X (DRX).....	31
3.3.3	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)	33
3.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	34
3.3.5	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV/VIS).....	35
4.	RESULTADOS	37
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	37
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)	43
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	49
4.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	51
4.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	56
5.	CONCLUSÕES	60
6.	SUJESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
7.	REFERÊNCIAS	63
	ANEXO A	71
	ANEXO B	74
	ANEXO C	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estereoisômeros do ácido láctico.....	8
Figura 2: Lactídeo (monômero cíclico do ácido láctico).....	8
Figura 3: Reação de polimerização por abertura de anel.....	9
Figura 4: Formas diastereoisoméricas do lactídeo.	10
Figura 5: Tipos de estruturas dos nanocompósitos.....	14
Figura 6: Ganho nas propriedades mecânicas.	17
Figura 7: Ganho nas propriedades de retardância a chama.	17
Figura 8: Permeabilidade à gases.	18
Figura 9: Representação esquemática da estrutura da brucita.....	20
Figura 10: Representação esquemática da estrutura do hidróxido duplo lamelar do tipo hidrotalcita.....	21
Figura 11: Agentes utilizados na modificação de superfície para compatibilização polímero/agente de reforço.....	26
Figura 12: Difração de raios X.	32
Figura 13: Difratoograma do HDL – CaAl-DDS.....	38
Figura 14: Difratoograma do HDL – CaFe-DDS.....	38
Figura 15: Difratoograma do HDL – MgFe-DDS.....	39
Figura 16: Difratoograma do PLLA.....	41
Figura 17: Difratoograma do PLLA, PLLA/CaAl-DDS (1 %) e PLLA/CaAl-DDS (2 %).....	42
Figura 18: Difratoograma do PLLA, PLLA/CaFe-DDS (1 %) e PLLA/CaFe-DDS (2 %).....	42
Figura 19: Difratoograma do PLLA, PLLA/MgFe-DDS (1 %) e PLLA/MgFe-DDS (2 %).	43
Figura 20: Espectros de FTIR do HDL – CaAl-DDS.....	44

Figura 21: Espectros de FTIR do HDL – CaFe-DDS.....	45
Figura 22: Espectros de FTIR do HDL – MgFe-DDS.	45
Figura 23: Espectro de FTIR do PLLA.	46
Figura 24: Espectro de FTIR do PLLA e dos nanocompósitos produzidos com o HDL CaAl-DDS.....	47
Figura 25: Espectro de FTIR do PLLA e dos nanocompósitos produzidos com o HDL CaFe-DDS.....	47
Figura 26: Espectro de FTIR do PLLA e dos nanocompósitos produzidos com o HDL MgFe-DDS.....	48
Figura 27: Curva de TGA para o PLLA.....	49
Figura 28: Curvas de TGA para o PLLA e os nanocompósitos.....	50
Figura 29: Curva de DSC para o PLLA.....	52
Figura 30: Curva de DSC para o PLLA/CaAl-DDS (1 %).	52
Figura 31: Curva de DSC para o PLLA/CaAl-DDS (2 %).	53
Figura 32: Curva de DSC para o PLLA/CaFe-DDS (1 %).	53
Figura 33: Curva de DSC para o PLLA/CaFe-DDS (2 %).	54
Figura 34: Curva de DSC para o PLLA/MgFe-DDS (1 %).	54
Figura 35: Curva de DSC para o PLLA/MgFe-DDS (2 %).	55
Figura 36: Espectro de transmissão de luz para o PLLA.....	57
Figura 37: Espectro de transmissão de luz para o PLLA e os nanocompósitos sintetizados.....	58
Figura 38: Espectro de FTIR do PLLA/CaAl-DDS (1 %).	76
Figura 39: Espectro de FTIR do PLLA/CaAl-DDS (2 %).	77
Figura 40: Espectro de FTIR do PLLA/CaFe-DDS (1 %).	77
Figura 41: Espectro de FTIR para o PLLA/CaFe-DDS (2 %).	78
Figura 42: Espectro de FTIR para o PLLA/MgFe-DDS (1 %).	78

Figura 43: Espectro de FTIR para o PLLA/MgFe-DDS (2 %).	79
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Combinações de cátions divalentes/trivalentes que produziram HDLs.	23
Tabela 2: Reagentes utilizados nas sínteses dos HDLs, PLLA e dos nanocompósitos.....	28
Tabela 3: Cátions divalentes e trivalentes, proporção entre os cátions e a espécie intercalada. ...	37
Tabela 4: Valores de espaçamento basais, interlamelares para a hidrotalcita, CaAl-DDS, CaFe-DDS e MgFe-DDS.	40
Tabela 5: Temperaturas de degradação térmica para o PLLA e os nanocompósitos.	51
Tabela 6: Valores de T_g e T_m do PLLA e os nanocompósitos sintetizados.....	56
Tabela 7: Valores máximos de transmissão nas regiões UV e visível para o PLLA e os nanocompósitos.	59

NOMENCLATURAS

DRX: Difração de raios X.

DDS: Dodecil sulfato de sódio.

DSC: Calorimetria exploratória diferencial.

FTIR: Espectroscopia de absorção no infravermelho.

HDL: Hidróxido Duplo Lamelar.

PET: Politereftalato de etileno.

PDLA: Poli (D-lactídeo).

PDLLA: Poli (D,L-lactídeo)

PLA: Poli (lactídeo)

PLLA: Poli (L-lactídeo)

PS: Poliestireno

T_g : Temperatura de transição vítrea

T_m : Temperatura de fusão

TGA: Análise termogravimétrica

UV-VIS: Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 ASPECTOS GERAIS

Devido ao grande avanço nas tecnologias empregadas na transformação de termoplásticos e termofixos e ao baixo consumo energético na fabricação de materiais poliméricos, tem-se aumentado significativamente o emprego dos polímeros em diferentes setores industriais, como na indústria aeroespacial, automobilística, biomédica e muitas outras. Em particular, destaca-se a indústria de embalagens que atualmente é responsável pelo consumo de 40 % dos termoplásticos no mercado brasileiro (PACHEKOSKI *et al.*, 2009).

Visando o bem estar e a qualidade de vida, nos últimos anos, os polímeros têm sido cada vez mais utilizados em produtos de curta duração, o que tem provocado sérios problemas ambientais, que são agravados pelo descarte inapropriado destes materiais no meio ambiente. No Brasil, cerca de 6 mil toneladas de plásticos são consumidos anualmente e apenas 20 % desta quantidade é reciclada (KONCHINSKI, 2011). Sabe-se que os polímeros sintéticos convencionais são muito resistentes à degradação, alguns necessitam de mais de 100 anos para degradação total, devido a sua alta massa molar média e hidrofobicidade, que dificultam a ação dos microorganismos (ALMEIDA, 2010).

A fim de minimizar este impacto ambiental, tem-se aumentado o interesse nos chamados polímeros biodegradáveis, pois estes não apresentam resistência à degradação microbiana quando descartados apropriadamente, conseqüentemente não geram acúmulo no meio ambiente. Os polímeros biodegradáveis são produzidos a partir de fontes renováveis e têm a capacidade de degradarem-se quando postos em contato com diversos tipos de microorganismos. Os mais importantes polímeros biodegradáveis são os poliésteres alifáticos (poli (lactídeo) (PLA), poli (ϵ -caprolactona), poli (óxido de etileno), poli (3-hidróxibutirato), poli (ácido glicólico)) e as proteínas termoplásticas. Dentre os quais tem-se destacado o PLA, devido à sua origem renovável, biocompatibilidade, biodegradação e boas propriedades térmicas e mecânicas (ALMEIDA, 2010; LEJA e LEWANDOWICZ, 2009).

O PLA é um poliéster relativamente hidrofóbico, instável em condições úmidas e biodegradável a subprodutos atóxicos. Pode ser obtido tanto pela polimerização por abertura de anel do dímero cíclico do ácido láctico, o lactídeo, quanto pela reação de polimerização de condensação do ácido láctico (JAHNO *et al.*, 2006; SINGH *et al.*, 2010).

Devido à bifuncionalidade do ácido láctico, o lactídeo pode apresentar-se em três formas diastereoisoméricas: L-lactídeo, D-lactídeo e D,L-lactídeo. Assim, através da polimerização por abertura do anel pode-se obter o poli (L-lactídeo) (PLLA), poli (D-lactídeo) (PDLA) e poli (D,L-lactídeo) (PDLLA). As propriedades do PLA encontram-se entre as propriedades do politereftalato de etileno (PET) e do poliestireno (PS) (JAHNO, 2005). Quanto à degradabilidade, o PLA é facilmente degradado pelas formas enzimática e hidrolítica (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010).

O grande desafio na utilização do PLA e demais polímeros biodegradáveis, consiste em melhorar suas propriedades para que eles possam competir com os polímeros convencionais (LEJA e LEWANDOWICZ, 2009).

Com o intuito de obter-se materiais com propriedades cada vez mais adequadas a determinadas aplicações, tem-se aumentado o número de pesquisas em torno dos nanocompósitos, que são materiais formados por dois ou mais componentes, podendo ser utilizados materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos. Nos nanocompósitos, um dos componentes serve de matriz, na qual são dispersas partículas, com ao menos uma dimensão em escala nanométrica, do outro componente (agente de reforço). Quando a matriz e o agente de reforço atuam em conjunto, podem apresentar propriedades melhores que as encontradas em seus componentes individuais. Uma vantagem dos nanocompósitos é a obtenção de melhores resultados com a utilização de baixa concentração de agente de reforço, cerca de 0,5 a 5 % (ESTEVEES *et al.*, 2004; ZHU *et al.*, 2001).

Na literatura são relatados vários tipos de agentes de reforço, dentre os quais pode-se citar os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), que são hidróxidos lamelares naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar. Os HDLs sintéticos destacam-se devido à sua versatilidade, composição altamente definida, facilidade de produção e baixo custo (CREPALDI e VALIM, 1997).

A síntese dos nanocompósitos pode ser realizada por diversos métodos como: intercalação no estado fundido, polimerização intercalativa *in situ* em massa e intercalação via solução. O método de polimerização intercalativa *in situ* em massa, que consiste na mistura do agente de reforço já previamente preparado com o monômero, seguido pela polimerização, destaca-se dentre os demais por resultar em um nanocompósito com uma melhor distribuição do agente de reforço na matriz polimérica (BOTAN *et al.*, 2008).

Existem poucos artigos na literatura sobre os efeitos da inserção do hidróxido duplo lamelar na matriz de PLA. Chiang e Wu (2009) ao estudarem as propriedades térmicas e mecânicas do nanocompósito com poli (ácido láctico) e MgAl-HDL modificado com PLA-COOH, verificaram um decréscimo na estabilidade térmica e um aumento nas propriedades mecânicas do nanocompósito, quando comparado ao polímero puro. Já Katiyar *et al.* (2010) sintetizaram nanocompósitos com o PLA e MgAl-HDL modificado com laurato de sódio, e obtiveram um produto com maior estabilidade térmica. Dagnon *et al.* (2009) sintetizaram nanocompósitos utilizando como matriz o poli (ácido láctico) com reforço de ZnAl-HDL modificado com ibuprofeno e também obtiveram um nanocompósito com menor estabilidade térmica e com melhores propriedades mecânicas comparados ao PLLA. Mahboobeh *et al.* (2010) analisaram os efeitos do HDL MaAl-estearato, nas concentrações mássicas de 1, 3, 5, 6 e 10 %, na força tênsil do PLLA e observaram valores próximos aos encontrados para o PLLA. Observaram também, que com o aumento da concentração deste agente de reforço nos nanocompósitos, os valores de força tênsil diminuem.

Portanto, com o intuito de analisar os efeitos deste agente de reforço na matriz de PLLA, neste trabalho foram sintetizados três tipos de HDL, com os pares de cátions divalentes/trivalentes Ca/Al, Ca/Fe e Mg/Fe, intercalados com o ânion dodecil sulfato (DDS). Estes HDL foram produzidos pelo método de co-precipitação a pH constante e, em seguida, foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho. Para escolha dos cátions utilizados na síntese dos HDLs, levou-se em consideração o fato de não haver na literatura nenhum trabalho relacionando esses HDLs com o PLLA.

Depois de sintetizados os HDLs, foram obtidos os nanocompósitos poliméricos a partir da polimerização intercalativa *in situ* em massa do PLLA juntamente dos HDLs. O PLLA puro, para

posterior comparação com os nanocompósitos, foi obtido pela polimerização em massa. O PLLA e os nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível.

A partir dos resultados obtidos com as análises, pode-se verificar que a maioria dos nanocompósitos apresentou uma boa dispersão do agente de reforço na matriz polimérica, melhores propriedades térmicas e menor percentual de transmitância.

1.2 OBJETIVOS

Sintetizar, através da polimerização intercalativa *in situ* em massa, e caracterizar nanocompósitos obtidos utilizando como matriz o poli (L-lactídeo) e como agente de reforço três tipos de hidróxido duplo lamelar, sintetizados com os pares de cátions Ca/Al, Ca/Fe e Mg/Fe, nas concentrações de 1 e 2 %.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar três tipos de hidróxidos duplos lamelares com os pares de cátions divalente/trivalente de Ca/Al, Ca/Fe e Mg/Fe, na proporção de 2:1 e com o dodecil sulfato, como espécie intercalada.
- Sintetizar o poli (L-lactídeo) puro para comparação com os nanocompósitos;
- Sintetizar os nanocompósitos de poli (L-lactídeo) e hidróxido duplo lamelar (1 e 2 %).
- Caracterizar os hidróxidos duplos lamelares sintetizados utilizando as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR);

- Caracterizar o poli (L-lactídeo) puro e os nanocompósitos utilizando as técnicas de DRX, FTIR, termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-VIS);
- Comparar os resultados obtidos, com as técnicas de caracterização, entre os nanocompósitos poliméricos e o PLLA.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

O desenvolvimento científico e tecnológico, o baixo custo e a facilidade de processamento têm aumentado a quantidade de polímeros sintéticos produzidos no mundo inteiro. No entanto, existe uma preocupação crescente em escala global sobre as consequências ambientais dos produtos feitos a partir de polímeros. Aproximadamente 6 milhões de toneladas de polímeros sintéticos são produzidos no Brasil por ano. Isso acarreta uma grande quantidade de problemas ambientais, incluindo um desafio para as estações de tratamento de esgoto e poluição das águas subterrâneas e superficiais (COELHO, 2012; SCHIMMEL *et al.*, 2004).

A fim de solucionar este problema, a procura por materiais biodegradáveis vem crescendo muito nos últimos anos, tornando a biodegradação o principal meio de degradação esperado para a maioria das substâncias químicas liberadas no meio ambiente. Os materiais biodegradáveis podem ser divididos em três grupos: as misturas de polímeros sintéticos e substâncias que são facilmente digeríveis por microorganismos, materiais sintéticos com grupos que são suscetíveis ao ataque microbiano hidrolítico e os polímeros biodegradáveis. Um polímero biodegradável é aquele no qual o principal mecanismo de degradação é por ação do metabolismo de microorganismos. Os polímeros biodegradáveis mais importantes e populares são os poliésteres alifáticos (poli (lactídeo), poli (ϵ -caprolactona), poli (óxido de etileno), poli (3-hidroxitirato), poli (ácido glicólico)) e as proteínas termoplásticas (LEJA e LEWANDOWICZ, 2009).

A tecnologia dirigida aos polímeros biodegradáveis tem-se dividido em duas áreas independentes: os polímeros biodegradáveis naturais e os sintéticos. A evolução de polímeros biodegradáveis naturais ocorreu através da modificação da cadeia de materiais existentes, usando meios químicos ou modulando o processo de biossíntese de fermentação, para dar certas propriedades físicas e/ou funcionais. Por outro lado, a evolução dos polímeros biodegradáveis sintéticos tem-se desenvolvido através da modulação da sua composição química, utilizando várias técnicas de polimerização (BURG e SHALABY, 2005).

Os polímeros biodegradáveis encontram aplicações na área médica (fios de suturas, implantes, sistemas de liberação controlada de drogas, etc.), no setor de embalagens e no setor agrícola devido à sua biocompatibilidade, capacidade de dissolução no interior dos organismos e propriedades mecânicas mais adequadas a tais aplicações (FALCONE *et al.*, 2007).

A principal vantagem dos plásticos biodegradáveis é que eles podem ser compostados com resíduos orgânicos e voltar para enriquecer o solo. Seu uso diminui o custo do trabalho para a remoção de resíduos plásticos no ambiente e sua decomposição irá ajudar a aumentar a longevidade e estabilidade de aterros sanitários, reduzindo o volume de lixo ao serem reciclados (monômeros e oligômeros) por tratamento microbiano e enzimático (LEJA e LEWANDOWICZ, 2009).

Dentre os polímeros biodegradáveis, o PLA tem recebido especial atenção devido a sua facilidade de processamento, utilizando técnicas convencionas de termoplásticos, e sua disponibilidade comercial em grandes quantidades (KATIYAR *et al.*, 2010).

2.2 POLI (LACTÍDEO) (PLA)

O ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico) foi primeiramente encontrado em produtos lácteos fermentados, como iogurte, kefir e queijo cottage. É produzido comercialmente pelo processo de fermentação bacteriana utilizando vários substratos, como milho, batata, beterraba, cana-de-açúcar, produtos lácteos e até mesmo resíduos da agricultura. Como possui uma bifuncionalidade, uma função álcool e uma função ácido carboxílico, o ácido láctico assume duas configurações opticamente ativas, os isômeros D-ácido láctico e L-ácido láctico, ilustradas na Figura 1 (AURAS *et al.*, 2004).

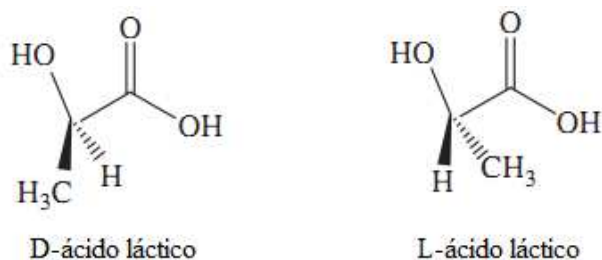


Figura 1: Estereoisômeros do ácido láctico.

Fonte: Adaptada de AHMED e VARSHNEY (2010).

A partir do ácido láctico pode-se obter o poli (ácido láctico) ou o poli (lactídeo), ambos apresentam a mesma estrutura, diferem-se apenas pelo método de síntese, e são representados pela mesma sigla: PLA. O poli (ácido láctico) é obtido a partir da polimerização por condensação do ácido láctico, sendo esta, uma reação que requer longo tempo e elevadas temperaturas. Já o poli (lactídeo) pode ser obtido pela polimerização por abertura de anel do monômero do ácido láctico, lactídeo, cuja fórmula estrutural é apresentada na Figura 2. (AHMED e VARSHNEY, 2010; DRUMOND *et al.*, 2004).



Figura 2: Lactídeo (monômero cíclico do ácido láctico).

Fonte: Adaptada de AHMED e VARSHNEY (2010).

Na polimerização por abertura de anel, técnica mais utilizada para síntese do PLA, tem-se a geração de uma bifuncionalidade que, se reagir consigo mesmo várias vezes, formará uma cadeia polimérica, conforme apresentado na Figura 3. Esta técnica apresenta a vantagem de não formar

subprodutos na reação e também a obtenção de um polímero de maior massa molar. Dependendo do catalisador utilizado, a polimerização por abertura de anel pode seguir três mecanismos de reação diferentes: mecanismo catiônico, aniônico e o de complexação seguido de inserção. Os catalisadores mais utilizados são os de complexação, como por exemplo, compostos de estanho, alumínio, bismuto e zinco (KRICHELDORF e KREISER-SAUNDERS, 1991; KRICHELDORF e SUMBEL, 1989; KRICHELDORF e DUSING, 1986).

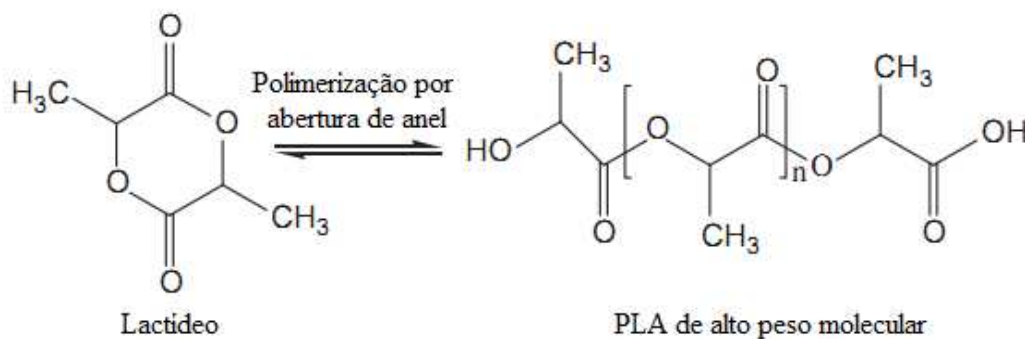


Figura 3: Reação de polimerização por abertura de anel.

Fonte: Adaptada de AHMED e VARSHNEY (2010).

Devido à natureza quiral do ácido láctico, o lactídeo existe em três formas diastereoisoméricas: L-lactídeo, D-lactídeo e D, L-lactídeo, ilustradas na Figura 4. O poli (D-lactídeo) (PDLA) e o poli (L-lactídeo) (PLLA) têm propriedades idênticas, exceto pela estereoquímica, ambos apresentam uma estrutura cristalina. No entanto, o poli (D,L-lactídeo) (PDLLA) é um polímero amorfo. As propriedades do poli (D,L-lactídeo), como a temperatura de fusão (T_m) e resistência mecânica, são afetadas por sua arquitetura e massa molar. O poli (lactídeo) tem uma temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 50 a 90 °C, enquanto sua temperatura de fusão varia de 130 a 180 °C (AHMED e VARSHNEY, 2010; SINGH *et al.*, 2010).

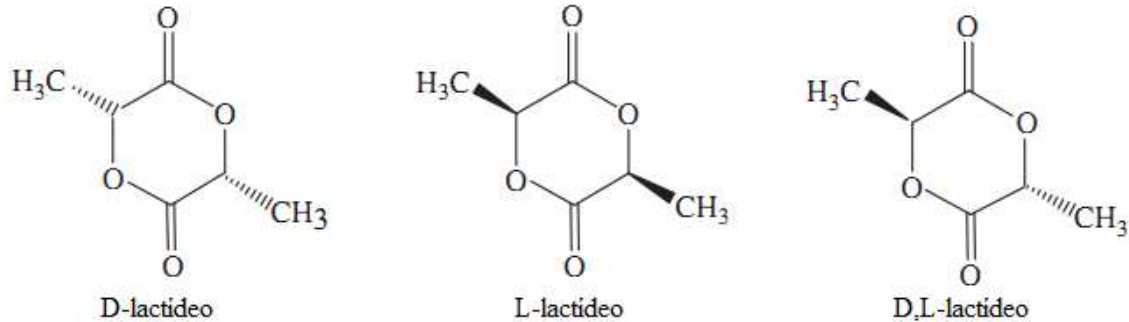


Figura 4: Formas diastereoisoméricas do lactídeo.

Fonte: Adaptada de AHMED e VARSHNEY (2010).

O PLA é um polímero termoplástico biodegradável, relativamente hidrofóbico, instável em condições úmidas e biodegradável a subprodutos atóxicos (ácido láctico, CO_2 e H_2O) presentes no metabolismo de animais e microorganismo. O pioneiro na produção do PLA foi Carothers (1932, *apud* JAHNO, 2005), obtendo um polímero de baixa massa molar pelo aquecimento do ácido láctico em vácuo, durante a remoção da água condensada (TOKIWA *et al.*, 2009). Em 1954, a Du Pont produziu um polímero com maior massa molar e o patenteou (JAMSHIDIAN *et al.*, 2010). O PLA foi primeiramente utilizado em combinação com poli (ácido glicólico) como material de sutura e vendido sobre o nome de Vicryl nos EUA, em 1974 (MOTTA e DUEK, 2006).

Neste trabalho, o método de síntese escolhido foi a polimerização por abertura de anel do dímero cíclico do ácido láctico, o lactídeo. Este método foi escolhido por resultar em um polímero de alta massa molar e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas (MOTTA e DUEK, 2006; SINGH *et al.*, 2010).

As propriedades do PLA, em muitos aspectos, encontram-se entre as propriedades do poliestireno (PS) e do politereftalato de etileno (PET). As principais propriedades do PLA são (JAHNO *et al.*, 2005):

- módulo de flexibilidade maior que o do PS;
- resistência a produtos gordurosos e derivados do leite equivalentes ao PET;
- boa resistência ao calor;

- para filmes biaxiais, excedem a claridade e o brilho do PET;
- alta superfície energética, permitindo fácil impressão.

Em relação à degradabilidade, o PLA apresenta facilidade em degradar-se pela forma hidrolítica (degradação térmica) e enzimática, o que pode ser desfavorável em algumas aplicações quando seu processamento ocorre, por exemplo, por moldagem por injeção, sopro, termoformação e extrusão. Neste caso, o polímero deve possuir estabilidade térmica adequada, taxa de degradação térmica baixa durante o processamento e uso, mantendo sua massa molar e suas propriedades (TOKIWA e CALABIA, 2006).

A degradação do PLA depende do tempo, temperatura, estrutura polimérica e morfológica, massa molar, aditivos, concentração do catalisador, tamanho da amostra, etc. A degradação térmica do PLA pode ser definida como a deterioração molecular resultante de um superaquecimento onde os componentes do esqueleto da cadeia polimérica começam a se separar (despolimerização) em altas temperaturas e a reagir com outras moléculas para alterar as propriedades do polímero. A degradação enzimática pode ser resumida em duas etapas. A primeira fase é a adsorção da enzima na superfície do substrato e a segunda é a hidrólise da ligação éster (TOKIWA e CALABIA, 2006).

Muitos estudos estão voltados para reduzir a taxa de degradação térmica e aumentar a estabilidade térmica, de modo que o PLA possa ser utilizado em outras aplicações sem comprometer as propriedades do produto antes do início da degradação. Uma forma de se obter estes resultados pode ser através da síntese de nanocompósitos, adicionando agentes de reforço à matriz de PLA, que tem como vantagens (ALMEIDA, 2010):

- menor custo final do produto pela adição de diferentes cargas;
- com baixo teor de agente de reforço, as propriedades físicas e mecânicas do polímero podem melhorar significativamente;
- com diferentes concentrações de agentes de reforço, podem-se obter materiais com diferentes propriedades.

2.3 NANOCOMPÓSITOS

Um compósito pode ser definido como um material formado de dois ou mais constituintes diferentes. Como nos compósitos, os nanocompósitos podem ser formados por dois ou mais componentes, com a diferença de que ao menos um destes componentes encontra-se na escala nanométrica (ZHU *et al.*, 2001).

Nos últimos anos, tem-se observado um grande número de pesquisas envolvendo materiais nanoestruturados. O marco inicial na utilização de nanocompósitos ocorreu com a publicação em 1987, pelo grupo Toyota, de um nanocompósito de nylon 6 e argila (montmorilonita), apresentando como resultado uma melhora nas propriedades mecânicas e de resistência à chama quando comparado ao polímero puro. Desde então, tem-se empregado muito esforço na obtenção e otimização dos nanocompósitos, tendo como objetivo ganhos significativos, principalmente nas propriedades mecânicas, quando comparado ao polímero puro ou aos compósitos tradicionais (BOTAN *et al.*, 2008).

2.3.1 Características

Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza orgânica ou inorgânica. Um de seus constituintes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material (agente de reforço) encontram-se dispersas com o intuito de que as propriedades do material da matriz sejam aprimoradas. Este agente de reforço, com ao menos uma dimensão em escala nanométrica, apresenta uma área superficial elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma possível melhora nas propriedades físicas do material, as quais são dependentes de sua homogeneidade. Os nanocompósitos, geralmente, apresentam de 0,5 a 5 % de agente de reforço com melhora de propriedades igual ou superior ao efeito observado em compósitos tradicionais contendo de 20 a 35 % de agente de reforço (ESTEVES *et al.*, 2004).

Na literatura encontram-se vários estudos com a utilização de agentes de reforço inorgânico. Contudo, podem ser utilizados diversos tipos de cargas que diferem entre si em

algumas propriedades, tais como propriedades morfológicas e térmicas. Dentre as cargas mais comuns em nanocompósitos de matrizes poliméricas e agente de reforço inorgânico, encontram-se os carbonatos, alumino-silicatos e as argilas catiônicas. A maioria dos trabalhos concentra-se em argilominerais, trocadores catiônicos naturais. Outros materiais lamelares naturais e sintéticos, apesar de potencialmente interessantes, têm sido pouco explorados. Dando destaque para os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) devido à sua versatilidade, facilidade de produção e baixo custo (BOTAN *et al.*, 2008).

Os nanocompósitos apresentam três tipos de estruturas, que são determinadas pela forma na qual o agente de reforço encontra-se disperso na matriz. Analisando a Figura 5, percebe-se que os três tipos de estruturas de nanocompósitos são bem distintos. Na estrutura de microcompósitos, não ocorre a separação das lamelas do agente de reforço nas cadeias poliméricas, gerando um nanocompósito com estrutura semelhante à de um compósito tradicional e com um menor ganho nas propriedades quando comparado aos outros dois tipos. Os nanocompósitos intercalados apresentam uma separação parcial das lamelas do agente de reforço nas cadeias poliméricas, podendo resultar em ganhos consideráveis em propriedades quando comparados às estruturas de microcompósitos. O último tipo de estrutura possível é a estrutura esfoliada, na qual ocorre uma separação total das lamelas nas cadeias poliméricas, favorecendo as interações polímero/agente de reforço (THIRÉ, 2008; PAIVA *et al.*, 2006; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

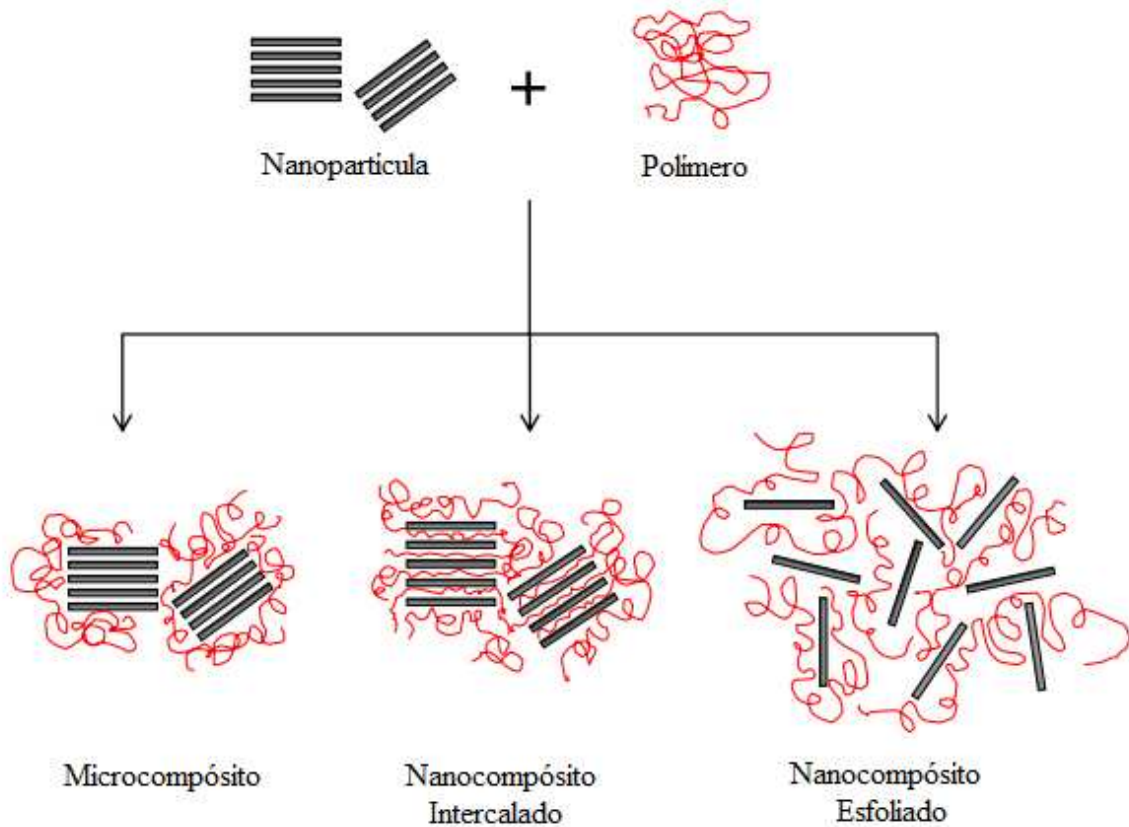


Figura 5: Tipos de estruturas dos nanocompósitos.

Fonte: Adaptada de Alexandre e Dubois (2000).

2.3.2 Métodos de Preparação dos Nanocompósitos

O principal objetivo na produção dos nanocompósitos é a distribuição uniforme do agente de reforço na matriz polimérica e uma boa adesão na interface entre ambos os componentes. Para esta finalidade, existem alguns métodos de síntese de nanocompósitos como: intercalação no estado fundido, polimerização intercalativa *in situ* em massa e intercalação via solução (BOTAN *et al.*, 2008; ESTEVES *et al.*, 2004).

- Intercalação no Estado Fundido

Devido a seu baixo custo, alta produtividade e compatibilidade com as técnicas de processamentos convencionais de polímeros fundidos, o método de intercalação do estado fundido é o mais utilizado para produção de nanocompósitos. Apresenta ainda a vantagem de não utilizar solventes orgânicos voláteis, sendo assim um método ambientalmente favorável. Nesta técnica, o polímero e a argila são misturados mecanicamente (extrusão/injeção) em temperaturas elevadas (HASEGAWA *et al.*, 1998).

- Polimerização Intercalativa *in situ* em Massa

A polimerização intercalativa *in situ* em massa, método utilizado neste trabalho, consiste na mistura do agente de reforço já previamente preparado com o monômero, seguido pela polimerização. Este método considera as técnicas de síntese de polímeros mais utilizadas: a polimerização em emulsão, polimerização em suspensão e polimerização em massa. Alguns trabalhos demonstraram que esta síntese proporciona uma boa dispersão do agente de reforço, originando nanocompósitos homogêneos, de fácil processamento e baixo custo de produção (BOTAN *et al.* 2008).

- Intercalação Via Solução

Neste método de síntese, preparam-se dispersões separadas dos polímeros e da nanopartícula com um solvente compatível. Em seguida, misturam-se as duas dispersões em condições adequadas de tempo, temperatura e concentração. Ao final, a dispersão resultante é vertida em uma placa de petri para evaporação do solvente, resultando em um filme de nanocompósito polímero/nanopartícula (YANO *et al.*, 1993).

2.3.3 Propriedades dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos com teor de argila na ordem de 0,5 a 5 % podem apresentar uma melhora muito significativa nas propriedades em relação aos polímeros puros. Dentre essas melhoras, as mais importantes são as obtidas nas propriedades térmicas, mecânicas, retardância à chama e de barreira (FIGUEIREDO, 2007).

As nanopartículas funcionam como reforços (ou cargas) estruturais, que aderem ao polímero, conferindo, ao mesmo, propriedades mecânicas como se fosse um material vulcanizado (Figura 6). Elas também podem influenciar no aumento da estabilidade térmica e na retardância à chamas, com a grande vantagem de utilizar-se baixas concentrações. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas de agente de reforço (Figura 7). Portanto, sem a difusão do oxigênio, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa. Na Figura 8, é apresentado um esquema de como as nanopartículas de agente de reforço proporcionam uma menor permeabilidade à gases nos nanocompósitos. Quando o nanocompósito apresenta uma estrutura esfoliada, as partículas de agente de reforço podem funcionar como uma espécie de barreira física para os gases, que tendem a levar mais tempo para se difundirem no material, característica importante para embalagens alimentícias, por conservar por mais tempo os alimentos (FIGUEIREDO, 2007; GILMAN *et al.*, 2000).

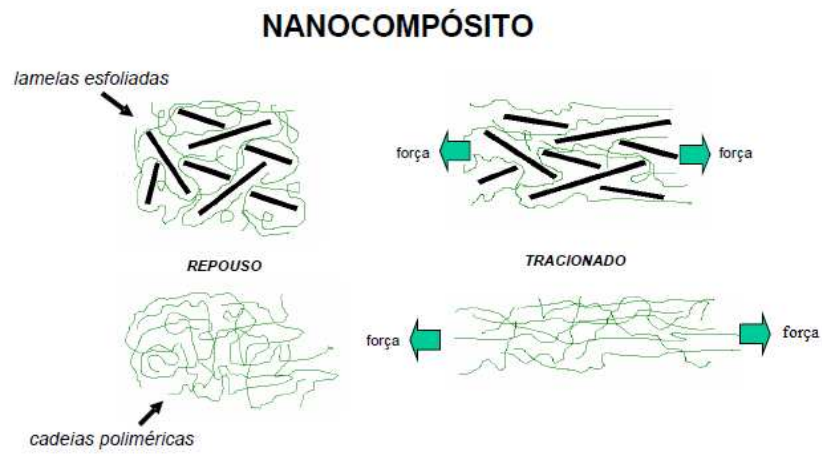


Figura 6: Ganho nas propriedades mecânicas.

Fonte: FIGUEIREDO, 2007.

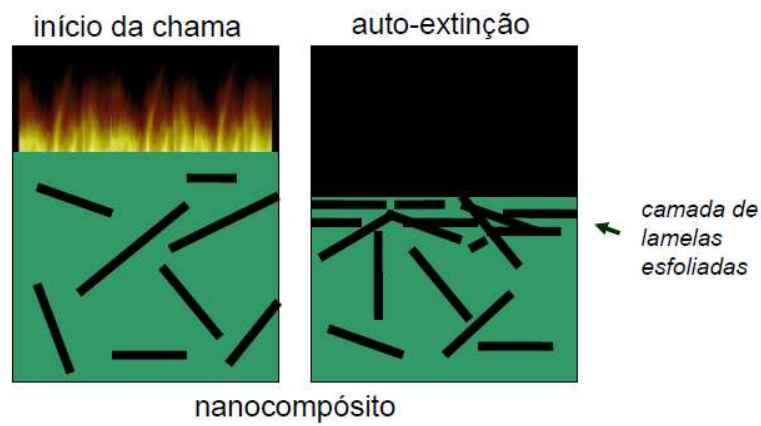


Figura 7: Ganho nas propriedades de retardância a chama.

Fonte: FIGUEIREDO, 2007.

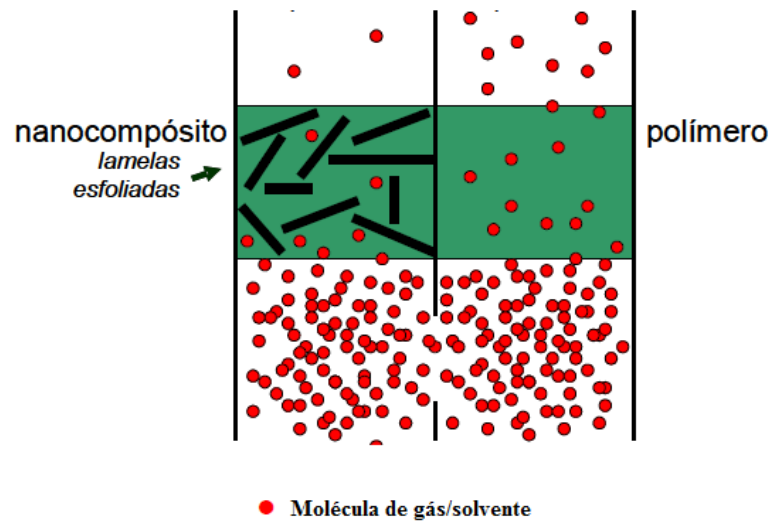


Figura 8: Permeabilidade à gases.

Fonte: FIGUEIREDO, 2007.

A possibilidade de obter ganhos significativos nas propriedades com um baixo teor de agente de reforço apresenta características importantes, pois níveis mais baixos de agentes de reforço contribuem para a produção de componentes mais leves, que é um fator desejável em muitas aplicações, como em transportes, onde a eficiência de uso de combustível é bastante relevante (FIGUEIREDO, 2007).

Os nanocompósitos poliméricos, baseados em hidróxidos duplos lamelares (HDLs), podem apresentar diferentes propriedades dependendo da natureza dos precursores (polímero e HDL) e dos métodos de síntese utilizados.

2.4 HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR (HDL)

A primeira síntese de hidróxidos duplos lamelares foi realizada por Feitknecht (1930, *apud* CREPALDI e VALIM, 1997), que reagiu soluções de sais com base. Após a segunda guerra mundial, aumentou-se o número de pesquisas sobre esses compostos.

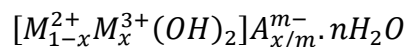
Em 1970, teve-se a primeira patente para compostos do tipo hidrotalcita. O produto, produzido por precipitação, apresentava boa atividade catalítica para reações de hidrogenação. No mesmo período, a empresa Bayer AG iniciava a produção de HDL-MgAl-CO₃ como antiácido e patenteou este material com o nome comercial de Talcid®. Hoje outras empresas farmacêuticas produzem este mesmo produto (BOTAN, 2008).

Vários termos têm sido utilizados para referir-se aos HDLs como, por exemplo, argilas aniônicas, compostos do tipo hidrotalcita, compostos do tipo da piroaurita, hidróxidos duplos lamelares, sais duplos lamelares, dentre outros (CREPALDI E VALIN, 2007).

O termo hidróxido duplo lamelar ou composto do tipo hidrotalcita é utilizado para designar hidróxidos lamelares naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar. Esta denominação deve-se a um paralelo com o termo argilas catiônicas, que é utilizado para os materiais constituídos de camadas de aluminosilicatos carregados negativamente, com dois ou mais cátions no espaço interlamelar para compensar estas cargas (RODRIGUES, 2007).

2.4.1 Estruturas dos HDLs

A estrutura do HDL é formada pelo empilhamento de camadas polivalentes de hidróxidos mistos de cátions divalentes e trivalentes, contendo ânions hidratados nos espaços entre as camadas. Esse tipo de material pode ser representado pela fórmula geral:



Em que M^{2+} representa um metal divalente, M^{3+} representa um metal trivalente, A^{m-} representa o ânion intercalado com carga $m-$ e n o número de moléculas de água. O valor de x é igual a razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$. Para a hidrotalcita, os cátions divalentes e trivalentes são respectivamente Mg²⁺ e Al³⁺, e o ânion intercalado é o CO₃²⁻. A fórmula da hidrotalcita, assim como de outros materiais isomorfos, foi primeiramente apresentada por Manasse (1915, *apud* SHAFIEI *et al.*, 2008) como sendo [Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃.4H₂O.

Para uma melhor compreensão da estrutura destes materiais, primeiramente deve-se conhecer a estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), a qual é ilustrada na Figura 9. A brucita apresenta dois cátions magnésio hexacoordenados por ânions hidroxilas formando octaedros, que compartilham entre si camadas planas e neutras, sendo estas mantidas por ligações de hidrogênio entre camadas adjacentes (FORANO *et al.*, 2006).

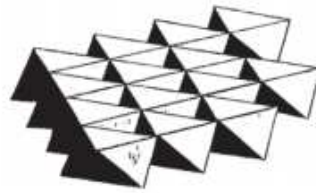


Figura 9: Representação esquemática da estrutura da brucita.

Fonte: Adaptada de CONCEIÇÃO e PERGHER, 2007.

Através da substituição isomórfica de uma parcela de cátions divalentes por cátions/trivalentes, nas lamelas da brucita, obtêm-se lamelas com carga residual positiva. Para manter a eletroneutralidade do sistema, é necessária a presença de ânions que, juntamente com as moléculas de água, ocupam os espaços interlamelares, promovendo o empilhamento das camadas. Um grande número de ânions orgânicos ou inorgânicos pode ocupar este domínio. Esta constituição forma um hidróxido duplo lamelar com estrutura do tipo hidrotalcita, representado na Figura 10 (CUNHA *et al.* 2010).

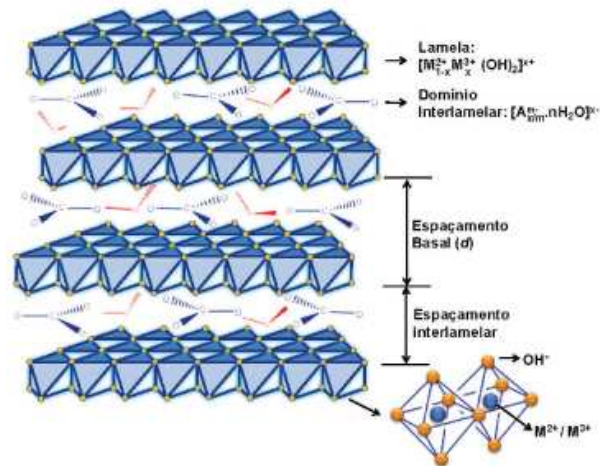


Figura 10: Representação esquemática da estrutura do hidróxido duplo lamelar do tipo hidrotalcita.

Fonte: Adaptado de CUNHA *et al.*, 2010.

Nos HDLs, o domínio interlamelar corresponde à região entre as camadas inorgânicas adjacentes. Estudos de difração de raios X, em monocristal e no pó, e absorção de raios X em estruturas finas, realizados por Roy *et al.* (1992), mostram que o domínio interlamelar apresenta uma natureza desordenada. Isso pode ser demonstrado pelas características físicas dos HDLs, como propriedades de troca iônica, mudanças no estado de hidratação e propriedades elétricas. Devido a estas propriedades, alguns autores consideram o domínio interlamelar como um estado quase líquido (CREPALDI e VALIM, 1997).

De acordo com a sequência de empilhamento das lamelas, os HDLs são classificados em dois tipos de sistemas cristalinos: sistema romboédrico e sistema hexagonal. Estudos mostram que a maioria dos HDLs sintéticos apresentam uma estrutura com célula unitária do tipo hexagonal e apenas os com proporção de metais M(II)/M(III) igual a um apresentam uma estrutura de células unitárias do tipo romboédricas (CREPALDI e VALIM, 1997).

2.4.2 Características dos Cátions Metálicos

Uma grande quantidade de HDLs contendo uma ampla variedade de cátions metálicos tem sido sintetizada e estudada. Os cátions divalentes mais comuns utilizados na síntese de HDLs são: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn; e os trivalentes são: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga (CREPALDI e VALIM, 1997).

A variação da proporção entre estes cátions, assim como a substituição do ânion, proporciona uma grande variedade de HDLs, obtendo-se resultados de acordo com a variação utilizada e o método de síntese. A razão entre os cátions metálicos M(II) e M(III) é um fator de extrema importância na composição dos HDLs, pois determina a densidade de carga na lamela do HDL, tendo grande influência sobre as propriedades do material, como cristalinidade e troca iônica. Esta razão entre os cátions pode variar de 1 a 8, porém somente na faixa de 2 a 4 que obtém-se HDLs puros. Fora desta faixa, são formados hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais envolvidos (RODRIGUES, 2007).

O HDL não precisa necessariamente ser constituído de apenas dois cátions metálicos. Indira *et al.* (1994, *apud* CREPALDI e VALIM, 1997) sintetizaram um HDL contendo uma mistura de magnésio e zinco como cátions divalentes e o alumínio como cátion trivalente. Já Morpurgo *et al.* (1996) sintetizaram vários HDLs formados pelos cátions divalentes de cobre, zinco e cobalto, com o alumínio trivalente. Na Tabela 1, têm-se algumas combinações de cátions divalentes/trivalentes que produziram HDLs.

Tabela 1: Combinações de cátions divalentes/trivalentes que produziram HDLs.

Cátions	Trivalentes												
	Al	Fe	Cr	Co	Mn	Ni	Sc	Ga	Ti*	La	V	Zr*	
Divalentes	Mg	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x
	Ni	x	x	x	x	x	x				x		
	Zn	x		x									
	Cu	x		x									
	Co	x	x	x	x					x		x	
	Mn	x		x		x					x		
	Fe	x	x										
	Ca	x	x										
	Li**	x											

*tetraivalente, **monovalente

Fonte: Adaptada de BOTAN, 2008.

2.4.3 Características dos Ânions

Existe uma enorme variedade de espécies aniônicas que podem ser intercaladas, dentre tantas podem ser mencionadas:

- Haletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- Oxo-ânions (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...);
- Ânions complexos ($[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$...);
- Polioxo-metalatos ($V_{10}O_{28}^{6-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$...)
- Ânions orgânicos (alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas...).

Um fator de grande importância na formação dos HDLs é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar apresentada pelos ânions. Quanto maior for esta capacidade mais facilmente será formado o HDL. Os ânions inorgânicos simples por apresentarem maior relação carga/raio, geralmente, têm maior tendência à intercalação. Isto ocorre porque os ânions inorgânicos simples

apresentam maior interação eletrostática com as camadas inorgânicas (CREPALDI e VALIM, 1997).

2.4.4 Métodos de Síntese

A síntese do HDL pode ser considerada de baixo custo e simples. Para obter-se HDLs com propriedades desejadas, deve-se controlar alguns fatores que influenciam no produto final. Dentre esses fatores, os de influência mais direta são: grau de substituição de cátions M(II) por M(III), o pH da síntese, a natureza dos cátions e ânions, condições atmosféricas, concentração das soluções, velocidade de adição das soluções, pH final da suspensão obtida (para métodos a pH variável), pH durante a adição (para o método a pH constante) e temperatura utilizada durante a reação.

Na literatura, existem dois tipos de métodos de síntese de HDLs: métodos de síntese direta, onde podemos citar a co-precipitação ou sal-base, método sal-óxido, síntese hidrotérmica, hidrólise induzida, método sol-gel e preparação eletroquímica, e os métodos de síntese indireta, tais como o método de troca aniônica simples, troca aniônica por regeneração do material calcinado e troca aniônica, usando fase dupla, com a formação de um sal entre os tensoativos (BOTAN, 2008; RODRIGUES, 2007; TRONTO, 2006).

No Anexo A serão descritos os métodos mais utilizados.

2.4.5 Propriedades dos HDLs

Devido às diferentes composições e à variedade de métodos pelos quais podem ser produzidos, os HDLs apresentam um grande número de propriedades. Dentre as quais podemos citar: estabilidade térmica, porosidade, área superficial e capacidade de troca iônica, que são mais detalhadas no Anexo B.

2.4.6 Aplicações

Em função das suas diversas propriedades e de sua manipulação, os HDLs podem ser aplicados em diversas áreas como catalisadores e adsorventes, em aplicações farmacêuticas, como agente de reforço para nanocompósitos poliméricos, dentre outras. Neste trabalho, os HDLs foram aplicados como agente de reforço para nanocompósitos de matriz polimérica.

- Agente de Reforço para Nanocompósitos Poliméricos

Uma das aplicações mais recentes dos HDLs é a utilização deste material como agente de reforço para nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos de polímero e HDL apresentam um fator de grande importância, que é a compatibilização entre a matriz e o agente de reforço. Uma vez que o HDL apresenta natureza hidrofílica e o polímero natureza, predominante, hidrofóbica, esses dois constituintes apresentam uma baixa afinidade. Esta afinidade pode ser melhorada com a modificação química superficial dos HDLs. Geralmente utiliza-se um agente para promover essa compatibilização química por intermédio de pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas ou por ligações covalentes na interface inorgânica/orgânica. Eles reduzem a polaridade das superfícies inorgânicas do HDL, possibilitando sua delaminação e aumentando a afinidade polímero/HDL. Na Figura 11 são apresentados alguns exemplos de agentes comumente utilizados para aumentar a afinidade entre a matriz polimérica e o agente de reforço (BOTAN, 2008).

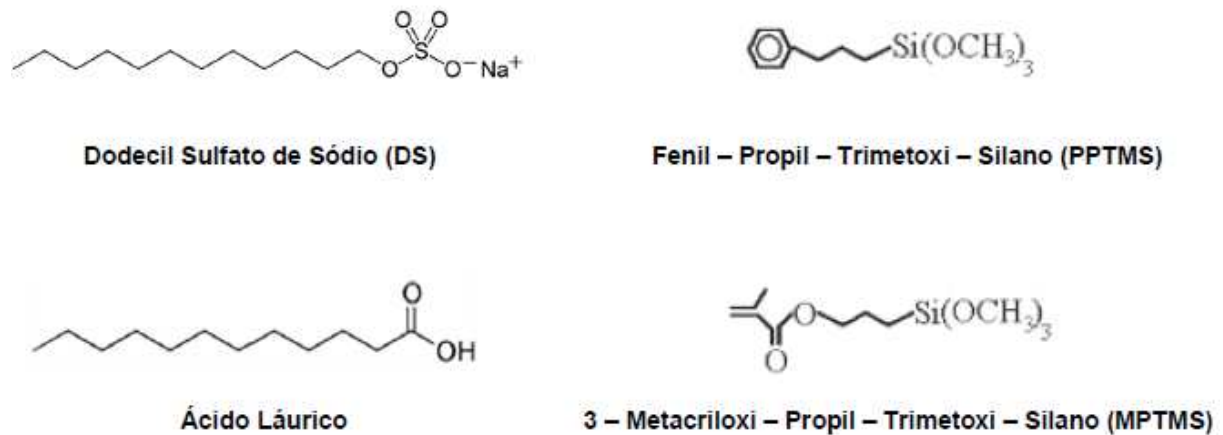


Figura 11: Agentes utilizados na modificação de superfície para compatibilização polímero/ agente de reforço.

Fonte: BOTAN, 2008.

O interesse em utilizar-se o HDL como agente de reforço em nanocompósitos poliméricos está em tentar aprimorar algumas propriedades dos polímeros, como as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira (KATIYAR *et al.*, 2010).

2.5 ESTUDOS NA ÁREA DE NANOCOMPÓSITOS COM MATRIZ DE POLI (L-LACTÍDEO) E COM HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR COMO AGENTE DE REFORÇO

São poucos os estudos dos efeitos desse tipo de agente de reforço nas propriedades do PLLA e em nenhum dos trabalhos encontrados foi utilizado o método de intercalação *in situ* em massa.

Dagnon *et al.* (2008) prepararam nanocompósitos de PLLA com HDL de $ZnAl/NO_3$ modificados com ibuprofeno nas concentrações de 1, 3 e 5 %, em massa, de agente de reforço. Todos os nanocompósitos obtidos apresentaram menor estabilidade térmica quando comparados ao PLLA puro. Quanto às propriedade mecânicas, observou-se um aumento no módulo de armazenamento de todos os nanocompósitos produzidos, sendo o nanocompósito com 3 % de agente de reforço de melhor resultado, apresentando um módulo de armazenamento de 54,2 MPa enquanto o PLLA puro apresentou 41,6 MPa.

Chiang e Wu (2009) sintetizaram nanocompósitos de PLLA reforçados com HDLs de MgAl/NO₃, modificado com PLLA com grupo carboxílico final, como agente de reforço. Foram utilizadas quatro frações mássicas de agentes de reforço, 0,4, 1,2, 2 e 4 %. Todos os nanocompósitos sintetizados apresentaram melhoras nas propriedades mecânicas quando comparados ao PLLA puro, dando destaque para o nanocompósito com concentração de 1,2 % de HDL, que apresentou maior módulo de armazenamento. A 20 e 80 °C, este nanocompósito apresentou valores de módulo de armazenamento de 865 e 231 MPa, respectivamente, enquanto o PLLA puro, nas mesmas temperaturas, apresentou valores de 459 e 105 MPa. Já em relação à estabilidade térmica, todos os nanocompósitos apresentaram um decréscimo na temperatura de degradação, pode-se observar ainda que com o aumento da concentração de agente de reforço mais acentuado foi este decréscimo.

Katihar *et al.* (2010) analisaram a estabilidade térmica de nanocompósitos de PLLA com HDL de MgAl/CO₃ modificados com laurato de sódio nas concentrações de 1, 2 e 3 % de agente de reforço. O ponto de comparação da estabilidade térmica utilizado foi a temperatura onde obteve-se uma perda de massa de 50 %. Neste ponto, o PLLA puro e os nanocompósitos com 1, 2 e 3 % de HDL apresentaram as temperaturas de 244, 292, 287 e 284 °C, respectivamente. Demonstrando que o nanocompósito com 1 % de HDL foi o que apresentou uma maior estabilidade térmica.

Mahboobeh *et al.* (2010) sintetizaram nanocompósitos com matriz de PLLA e, como agente de reforço, hidróxidos duplos lamelares de Mg/Al, modificados com estearato de sódio, nas concentrações de 1, 3, 5, 7 e 10 % em massa. O nanocompósito contendo 1 % em massa de Mg/Al-esterarato foi o que apresentou melhores resultados para valores de força tênsil, aproximando-se dos valores do PLLA (20 MPa). Eles também verificaram que com o aumento da concentração de agente de reforço ocorria um decréscimo na força tênsil.

É de fundamental importância ampliar os estudos dos efeitos desse tipo de agente de reforço nas propriedades do PLLA, uma vez que existem vários tipos de HDL que podem vir a contribuir para ampliar a faixa de utilização deste material e até mesmo aperfeiçoar sua utilização onde já se encontra aplicado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais utilizados para síntese dos hidróxidos duplos lamelares, do poli (L- lactídeo) e dos nanocompósitos, os procedimentos experimentais adotados nas técnicas de síntese e, de forma resumida, os princípios das técnicas de caracterização empregadas para caracterização dos materiais obtidos.

3.1 MATERIAIS

Na Tabela 2 estão descritos os reagentes utilizados nas sínteses dos HDLs, PLLA e dos nanocompósitos.

Tabela 2: Reagentes utilizados nas sínteses dos HDLs, PLLA e dos nanocompósitos.

Reagente	Origem
L-lactídeo ((3S)-CIS-3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona)	Aldrich
2-Etilhexanoato de estanho (II) ($\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$)	Aldrich
Dodecil sulfato de sódio ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)	Synth
Cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Synth
Cloreto de ferro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Synth
Cloreto de Magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Synth
Cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Synth
Hidróxido de sódio (NaOH)	Synth

3.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

3.2.1 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

Os HDLs foram sintetizados pelo método de co-precipitação a pH constante. Inicialmente, dois litros de água destilada foram colocados em um frasco lavador, onde borbulhou-se nitrogênio por cerca de 30 min (este procedimento foi realizado com o intuito de retirar o carbonato da água, pois ele compete com o ânion a ser intercalado na entrada entre as lamelas de argila, mesmo presente em pequenas concentrações). Ao término desse tempo, vedou-se o frasco lavador com parafilme.

Considerou-se a relação entre os cátions divalentes (magnésio, cálcio e ferro) e trivalentes (ferro e alumínio) como 2:1. Definida esta proporção, pesou-se as massas dos sais de cada cátion e do ânion que a ser intercalado, de forma que este estivesse em excesso. Cada um dos sais foi dissolvido em cerca de 200 mL de água deionizada, e subsequentemente essas soluções foram misturadas.

Preparou-se, com água deionizada, cerca de 200 mL de uma solução de NaOH 2M.

As soluções de sais e de NaOH foram colocadas em recipientes separados e com fluxo de nitrogênio passando por elas, a fim de evitar a formação de carbonatos.

Colocou-se no reator o dodecil sulfato de sódio e adicionou água deionizada até a sua completa solubilização. O sistema foi mantido em agitação constante e o pH foi monitorado.

Adicionou-se, lenta e simultaneamente, ao reator, a solução de sais e a solução de NaOH buscando manter o pH em torno de 10.

Após o término da adição de todos os reagentes, deixou-se o pH próximo a 8 e o sistema foi deixado em repouso com fluxo constante de nitrogênio por no mínimo 12 h.

Após este tempo de repouso, coletou-se cerca de 2 L de água destilada e nela borbulhou-se nitrogênio por cerca de 30 min.

A solução que estava em repouso foi homogeneizada e colocada na centrífuga por 10 min. O material sobrenadante foi descartado, e ao material decantado foi adicionado a água destilada com posterior homogeneização. Depois de homogeneizada, colocou-se a solução no ultrassom por 10 min. Este procedimento foi repetido até que se obteve um sobrenadante transparente.

Colocou-se o material decantado na estufa por 7 dias, obtendo-se assim o HDL.

3.2.2 Síntese do Poli (L-Lactídeo) (PLLA)

A princípio, foi proposto que a síntese do PLLA e dos nanocompósitos seria conduzida num sistema de ampolas. Contudo, devido ao pequeno volume das ampolas (3 mL), ao fato do monômero ser sólido e à dificuldade de mensurar a pequena quantidade de catalisar, foi necessário trocar o sistema de ampolas por um reator de vidro acoplado a uma manta de aquecimento. Ao reator é adicionado um fluido e, sobre este, um béquer contendo os reagentes.

O PLLA foi obtido pela polimerização em massa a partir do monômero L-lactídeo e do catalisador 2-etilhexanoato de estanho (II). No reator, com banho à 110 °C e atmosfera de nitrogênio, são adicionados o monômero e o catalisador. O sistema deve ser mantido sob estas condições por um período de 8h, onde ocorre o término da reação. A razão molar monômero/catalisador utilizada será de 500/1.

3.2.3 Síntese dos Nanocompósitos

Os nanocompósitos foram obtidos pela polimerização intercalativa *in situ* em massa a partir do monômero L-lactídeo, do catalisador 2-etilhexanoato de estanho (II) e dos HDLs. Em um béquer, foram adicionados o monômero, catalisador e o HDL. O sistema foi agitado mecanicamente por 20 min. Após este período, o béquer foi colocado em um reator com banho à 110 °C, sob atmosfera de nitrogênio. As condições de temperatura e atmosfera foram mantidas por um período de 8 h, onde ocorre o término da reação. A razão molar monômero/catalisador

utilizada foi 500/1 e para cada tipo de HDL foram sintetizados dois nanocompósitos, com percentuais mássicos de agente de reforço de 1 e 2 %.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir serão apresentados os princípios de alguns métodos de caracterização utilizados neste trabalho.

3.3.1 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa (perda ou ganho) da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura em atmosfera inerte ou oxidante. A TGA possibilita conhecer alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc (CANEVAROLO, 2004).

Neste trabalho, curvas de TGA foram obtidas em um equipamento TGA 2050 da TA Instruments de 25 a 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/ minuto, em atmosfera oxidante.

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo aplicada em diversos campos do conhecimento, principalmente na engenharia e ciências dos materiais.

Ao atingirem o material, os raios X podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia, pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X

muda sua trajetória após a colisão com o elétron, mantendo, porém, a mesma fase de energia do fóton incidente.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de forma organizada, como estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em diversos ângulos, conforme ilustrado na Figura 12.

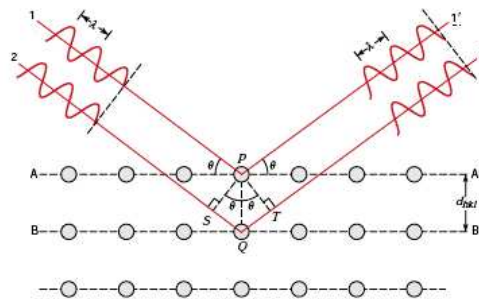


Figura 12: Difração de raios X.

Fonte: CANEVAROLO, 2004.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou em uma única fase) dependem da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg, conforme a Equação 1 (CANEVAROLO, 2004):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta, \quad (1)$$

sendo n correspondente à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d ao espaço interplanar do cristal e θ é o ângulo de incidência dos raios X.

A intensidade difratada é dependente do número de elétrons no átomo, que são distribuídos no espaço de forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes intensidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

As análises de DRX dos HDLs, do PLLA e dos nanocompósitos foram realizadas em um difratômetro Shimadzu – XDR 7000 a 40 kV e 30 mA, utilizando radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com velocidade de varredura de 2°/min e a faixa varrida foi de 1,5° até 70°.

3.3.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica amplamente utilizada na identificação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas.

A FTIR baseia-se na propriedade que determinadas moléculas possuem de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho, que corresponde a faixa de 0,78 a 2,5 μm do espectro eletromagnético. O espectrômetro FTIR é composto por uma fonte de radiação infravermelha, um interferômetro, compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho.

No espectrômetro, o feixe incidido pela fonte de radiação é dirigido a um divisor de feixe, que divide o feixe em duas partes iguais. A primeira metade dirige-se ao espelho plano fixo e a segunda ao espelho plano móvel. Essas duas radiações são novamente dirigidas ao divisor de feixe, onde sofrem recombinação, ocorrendo interferências construtivas se as duas radiações estiverem em fase e destrutiva se as duas radiações estiverem defasadas em 180°. A radiação resultante passará pelo compartimento da amostra e focalizada no detector. O espectrômetro FTIR obtém o interferograma e, pela operação de transformada de Fourier feita pelo computador, obtém-se o espectro IR natural que é o perfil espectral versus o número de onda.

O espectro da amostra contém informações do aparelho e do ambiente de compartimento. Para obter o espectro IR em porcentagem de transmitância (%T), calculada conforme a Equação 2, ou absorbância versus número de onda referente apenas à amostra, calcula-se a razão entre o

espectro da amostra pelo espectro de referência, que corresponde ao espectro de feixe único obtido sem a amostra (CANEVAROLO, 2004).

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ ou } \%T = \frac{I}{I_0} \cdot 100, \quad (2)$$

em que T é a transmitância, I a intensidade medida com a amostra e I₀ a intensidade medida sem a amostra.

As análises de FTIR foram realizadas em espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (Spectrum One – FT-IR Spectrometer – Perkin Elmer) na região de 4.000 a 400 cm⁻¹, após preparo de pastilhas de KBr.

3.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de caracterização de materiais que mede as temperaturas e os fluxos de calor associados com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Estas medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica.

Essa análise térmica é dividida em dois grupos, que se diferem quanto ao instrumento utilizado, DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência. A DSC de fluxo de calor, amostra e referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que a variação de temperatura, em um dado momento é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico. Na DSC de compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados idênticos e em condições isotérmicas.

Se a amostra sofre alteração de temperatura por um evento exotérmico ou endotérmico, o equipamento automaticamente modifica a potência de entrada de um dos fornos, de modo a igualar imediatamente a temperatura de ambos. A diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência é registrada em função do tempo ou da temperatura (CANEVAROLO, 2004).

Na área polimérica, esta técnica pode ser utilizada para medir várias propriedades dentre as quais podemos citar: condutividade térmica, capacidade calorífica, temperatura de transição vítrea, tempo de oxidação induzida (IOT), temperatura de início de oxidação e temperatura de fusão.

Neste trabalho, a DSC de fluxo de calor foi realizada em um equipamento da TA: Instruments – DSC 2910. As amostras foram aquecidas de 25 até 240 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/ min em atmosfera inerte.

3.3.5 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV/VIS)

A espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível é um dos métodos mais utilizados nas determinações analíticas. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, para identificação de substâncias desconhecidas ou para avaliar a concentração de um dado composto.

Nesta técnica, uma luz incide na faixa do visível (400 à 700 nm) e do ultravioleta (UV) (200 à 400 nm) na amostra e a luz transmitida é captada por um detector altamente sensível. Como cada substância apresenta um determinado padrão de absorção de luz, é possível a identificação/quantificação de uma substância pelo seu espectro de absorção.

Isso é descrito pela lei de Beer-Lambert, apresentada na Equação 3, que dá a relação entre a intensidade de luz incidindo na amostra (I_0) e a intensidade da luz saindo da amostra (I) (CANEVAROLO, 2004).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cl, \quad (3)$$

sendo A absorvância, ϵ absorvidade, c concentração da amostra e l a espessura da amostra.

Nos polímeros utilizados em embalagens, esta técnica é de fundamental importância. A energia radiante de fontes luminosas, seja visível ou ultravioleta, afeta de forma significativa a estabilidade de produtos fotossensíveis, uma vez que inicia e acelera reações de degradação através da ação fotoquímica. A luz emitida na região do ultravioleta apresenta maior energia que a luz na região do visível, sendo, portanto, a que induz a uma maior taxa de oxidação. Como a maioria dos produtos industrializados, que ficam dispostos em prateleiras está exposta a algum tipo de luz, conseqüentemente, estão sujeita à reações de degradação através da ação fotoquímica (COLTRO, 2002).

Os espectros do PLLA e dos nanocompósitos foram obtidos com acessórios para sólidos utilizando teflon de coloração branca como linha de base em um espectrofotômetro de absorção UV-Visível Varian Cary5000, na faixa de 200 à 800 nm.

4. RESULTADOS

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados o PLLA e três tipos de HDLs. Para cada HDL foram produzidos dois nanocompósitos, que diferenciam-se pelo percentual mássico de agente de reforço (1 e 2 %). Na Tabela 3 são apresentados os três tipos de HDLs sintetizados.

Tabela 3: Cátions divalentes e trivalentes, proporção entre os cátions e a espécie intercalada.

Cátions divalentes/trivalentes	Razão entre os cátions	Agente intercalante
Ca/Al	2/1	Dodecil sulfato de sódio
Ca/Fe	2/1	Dodecil sulfato de sódio
Mg/Fe	2/1	Dodecil sulfato de sódio

O critério de seleção para os pares de cátions divalentes/trivalentes e o ânion dodecil sulfato para síntese do HDL, foi o fato de não haver na literatura, até o presente momento, nenhum estudo relacionado ao efeito desses agentes de reforço nas propriedades do PLLA.

Os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados e suas propriedades foram analisadas e comparadas as do PLLA. Os resultados destas análises são discutidos a seguir.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A primeira técnica de caracterização utilizada foi a DRX, com o intuito de analisar a estrutura cristalina dos materiais sintetizados e, nos caso dos HDLs, verificar se houve a intercalação do ânion DDS.

Nas Figuras 13, 14 e 15 são mostrados os difratogramas para os HDLs CaAl-DDS, CaFe-DDS e MgFe-DDS, respectivamente.

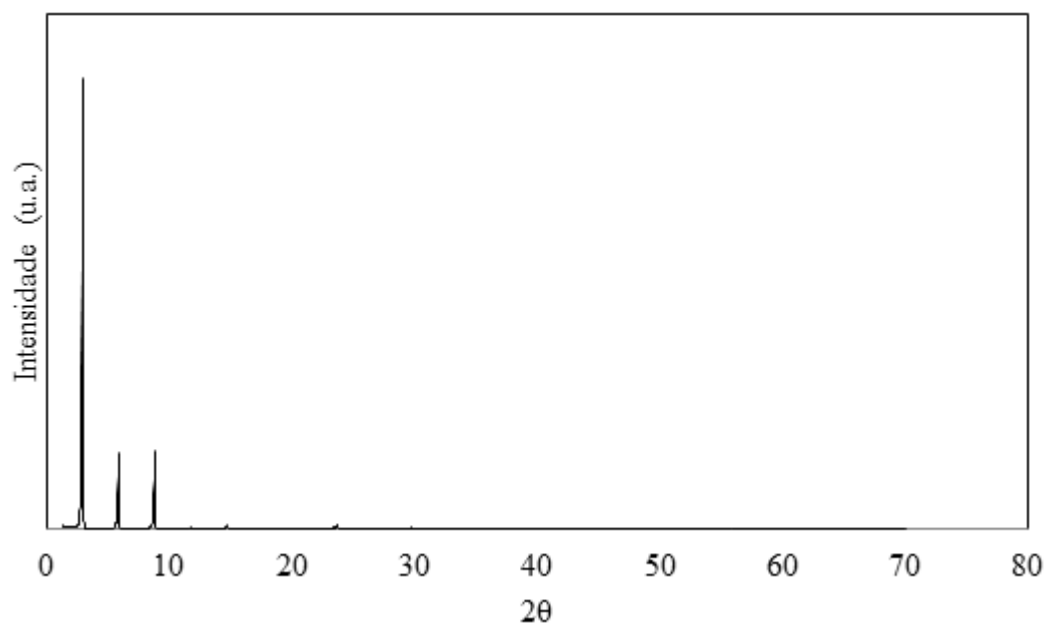


Figura 13: Difratoograma do HDL – CaAl-DDS.

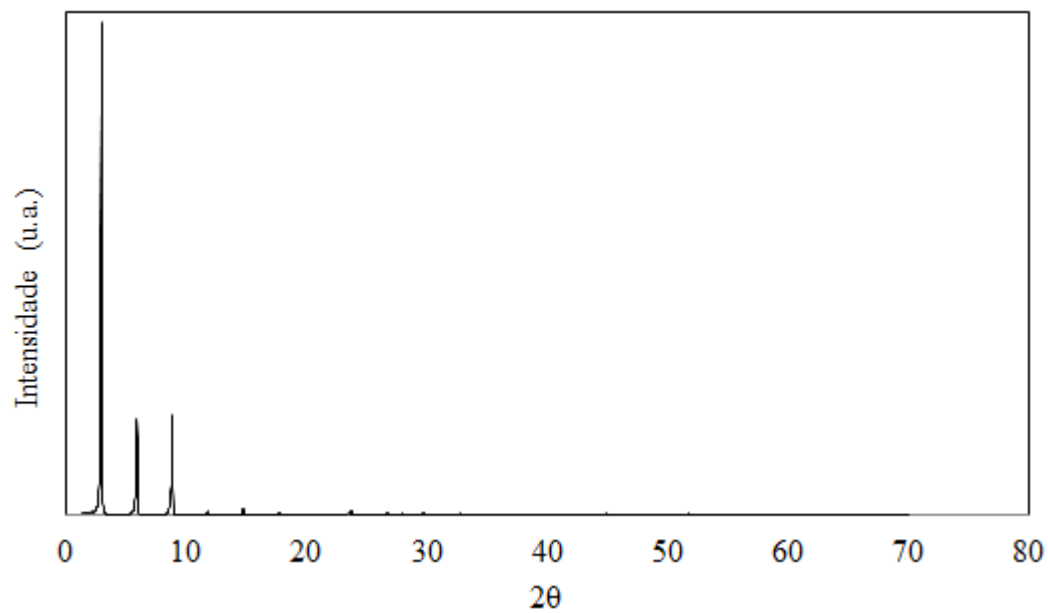


Figura 14: Difratoograma do HDL – CaFe-DDS.

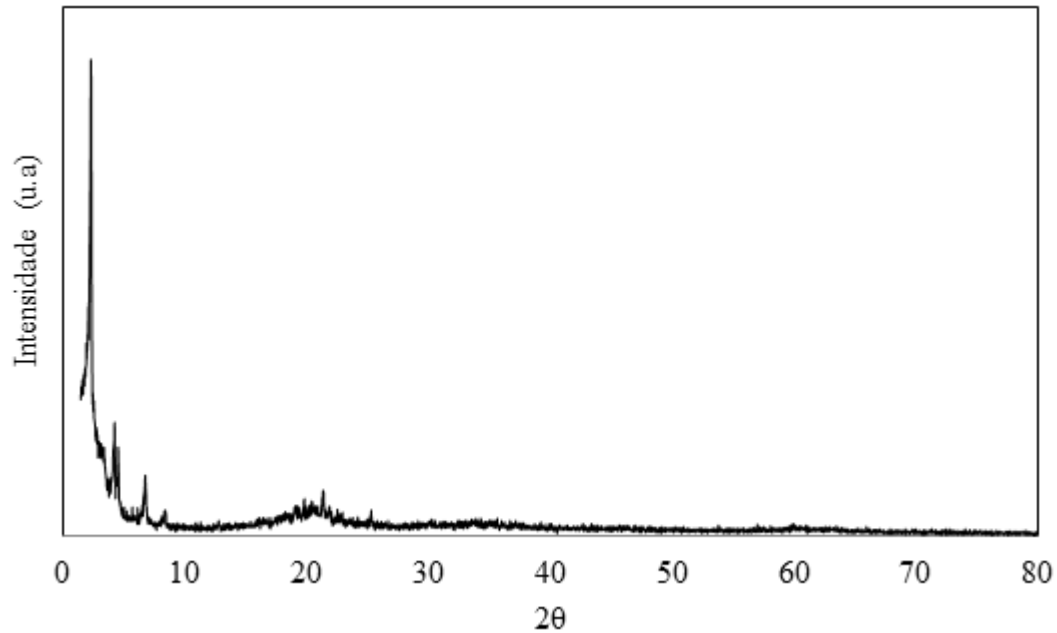


Figura 15: Difratograma do HDL – MgFe-DDS

Cada pico presente em um difratograma corresponde a um plano cristalino da estrutura cristalina do HDL. Nos difratogramas dos HDLs CaAl-DDS, CaFe-DDS e MgFe-DDS a presença dos picos (003,006,009), que se apresentam próximo aos ângulos 3, 6 e 9°, confirmam a formação do HDL por se tratarem de picos característicos da hidrotalcita (KATIYAR, *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2008; ZUBITUR *et al.*, 2009).

Para verificar se ocorreu a intercalação com o ânion dodecil sulfato, foi necessário calcular o espaçamento interlamelar dos HDLs. Para tanto, os espaçamentos basais foram obtidos pela lei de Bragg e utilizou-se para o cálculo a primeira reflexão basal ($d(003)$). Os valores de espaçamento interlamelar obtidos, descontando-se o valor da lamela da brucita (4,8 Å), para os HDLs de CaAl-DDS, CaFe-DDS e MgFe-DDS foram 24,72, 24,43 e 32,92 Å, respectivamente. Sabe-se, da literatura, que o valor do espaçamento interlamelar para a hidrotalcita é de 2,8 a 3 Å (BOTAN *et al.*, 2009; TRONTO, 2006). Esse aumento nos valores do espaçamento interlamelar demonstra que ocorreu a intercalação do ânion dodecil sulfato entre as lamelas dos HDLs. O intuito desta intercalação é, com a presença de uma espécie orgânica, diminuir a hidrofobicidade das lamelas dos HDLs e melhorar a compatibilidade entre o HDL e o polímero, já que o aumento do espaçamento interlamelar reduz as interações eletrostáticas entre as lamelas, possibilitando

uma maior dispersão e, conseqüentemente, uma maior probabilidade de aperfeiçoar a atuação do agente de reforço no nanocompósito. Na Tabela 4 são apresentados os valores de espaçamento basais e interlamelares para a hidrotalcita e os HDLs sintetizados.

Tabela 4: Valores de espaçamento basais, interlamelares para a hidrotalcita, CaAl-DDS, CaFe-DDS e MgFe-DDS.

Composto	Espaçamento	
	Basal (Å)	Interlamelar (Å)
Hidrotalcita	7,6	2,8
CaAl-DDS	27,52	24,72
CaFe-DDS	27,23	24,43
MgFe-DDS	35,73	32,93

Depois de caracterizados os HDLs, o mesmo foi feito para o PLLA, com o intuito de comparar seu difratograma com os dos nanocompósitos.

Sabe-se, da literatura (Castro e Wang, 2003), que a estrutura cristalina do PLLA é atribuída a estrutura pseudoortorrômbica α , com uma formação em cadeia helicoidal, com os principais picos de difração dispostos nos ângulos (2θ) 16,70 e 19,04°. Na Figura 16, onde é apresentado o difratograma do PLLA sintetizado, é possível observar a presença desses picos característicos do material, comprovando que o PLLA foi sintetizado com sucesso.

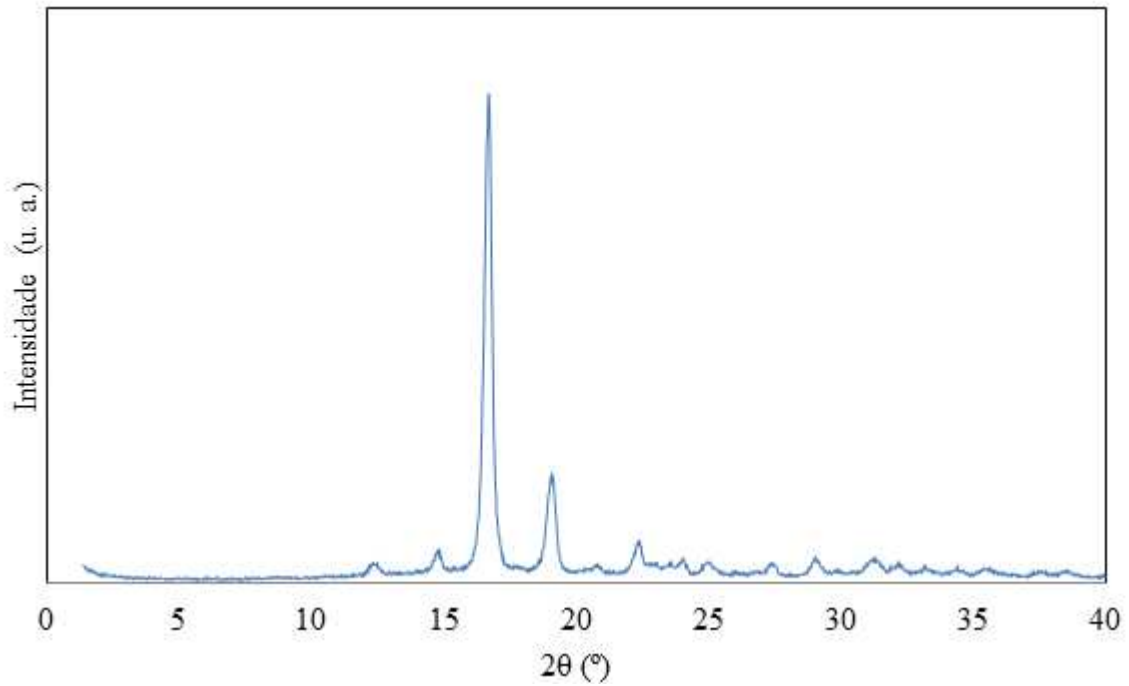


Figura 16: Difratograma do PLLA.

Nas Figuras 17, 18 e 19 estão dispostos os difratogramas para os nanocompósitos sintetizados com os três tipos de HDL nas concentrações mássicas de 1 e 2 %. Como pode ser observado, os difratogramas dos nanocompósitos seguem o mesmo padrão do difratograma do PLLA, com exceção do nanocompósito PLLA/CaFe-DDS (2 %), que apresentou alguns picos fora deste padrão.

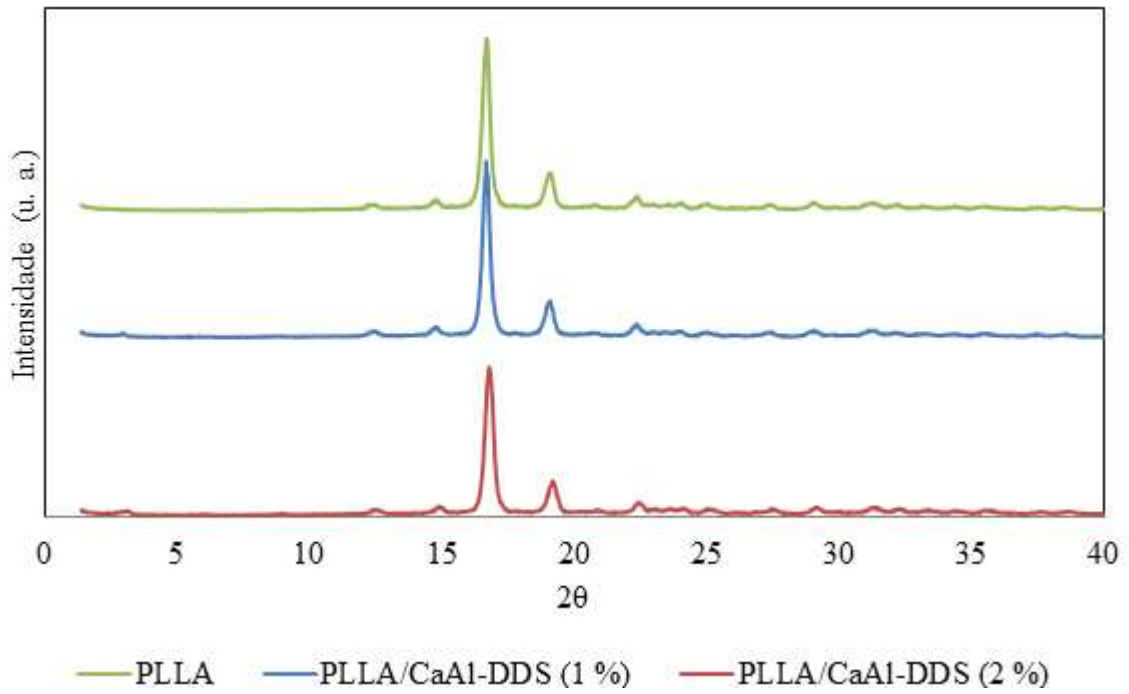


Figura 17: Difratoograma do PLLA, PLLA/CaAl-DDS (1 %) e PLLA/CaAl-DDS (2 %).

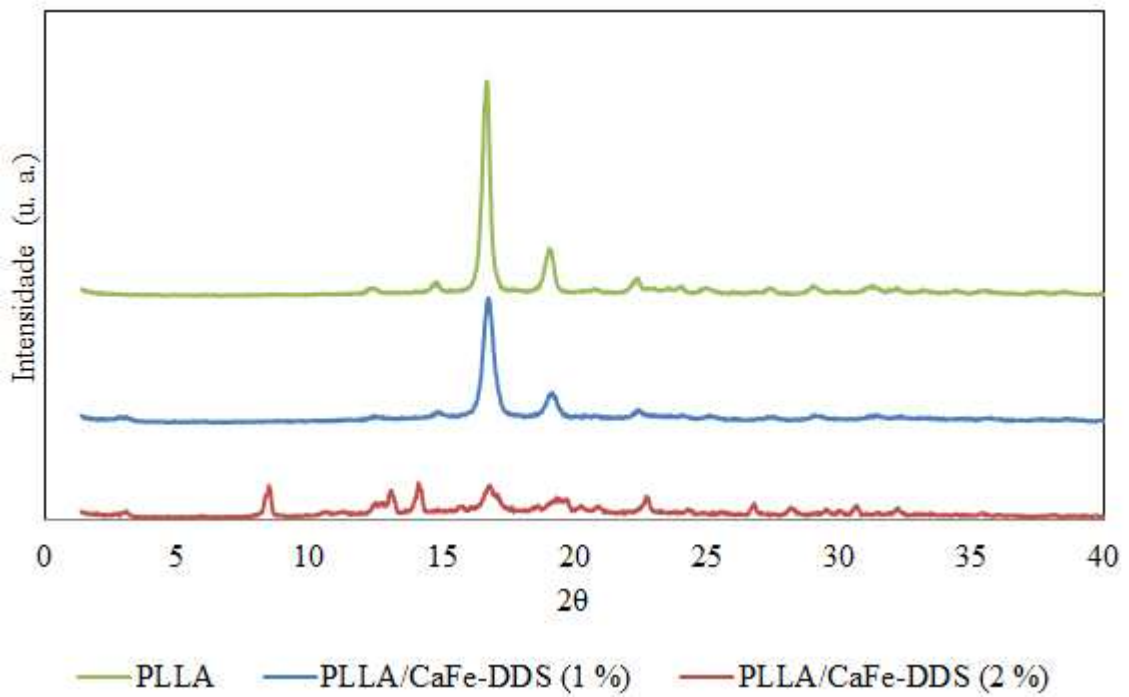


Figura 18: Difratoograma do PLLA, PLLA/CaFe-DDS (1 %) e PLLA/CaFe-DDS (2 %).

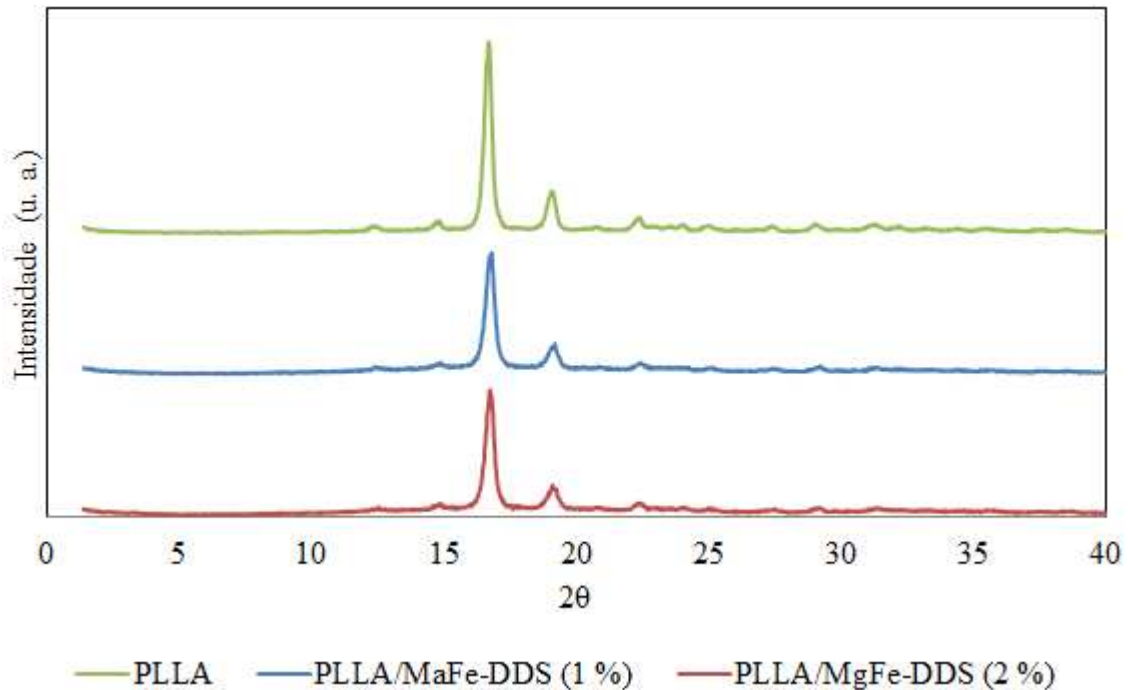


Figura 19: Difratoograma do PLLA, PLLA/MgFe-DDS (1 %) e PLLA/MgFe-DDS (2 %).

Essa conformidade nos difratogramas dos nanocompósitos com o padrão do PLLA, permite concluir que houve uma boa dispersão do agente de reforço na matriz polimérica. A ausência dos picos característicos do HDL indica que houve a delaminação do HDL em lamelas, por isso observa-se apenas a presença dos picos característicos do PLLA.

A presença dos picos não característicos do PLLA no nanocompósito de PLLA/CaFe-DDS (2 %) sugere que a dispersão do HDL na matriz de PLLA não foi efetiva, apresentando assim, picos referentes às duas estruturas.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Nas Figuras 20, 21 e 22 são apresentados os espectros de FTIR para os HDLs de CaAl-DDS, CaFe-DDS e MgFe-DDS, sendo ambos parecidos e bem característicos dos materiais. Para os três tipos de HDL, é possível notar uma banda larga próximo à 3510 cm^{-1} , referente a

deformação axial do grupo hidroxila presente no HDL. Além disso, são observadas bandas características do ânion dodecil sulfato, perto de 2960, 2920 e 2850 cm^{-1} , que correspondem à deformação axial dos grupos metil e metileno, e as bandas perto de 1230 e 630 cm^{-1} que correspondem às deformações axiais do grupo sulfato. Estas bandas confirmam os resultados dos difratogramas, apresentados anteriormente, de que o ânion dodecil sulfato realmente encontra-se intercalado nas amostras. E, por fim, as bandas características dos grupos M-O e O-M-O, onde M = Ca, Mg, Al e Fe, encontram-se abaixo de 800 cm^{-1} .

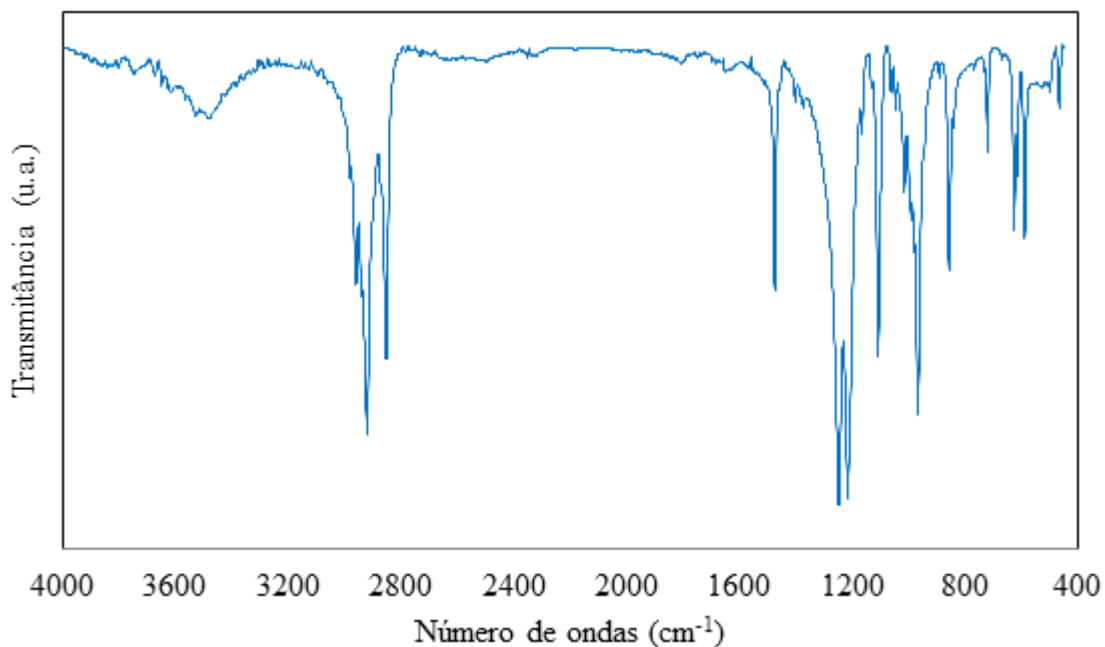


Figura 20: Espectros de FTIR do HDL – CaAl-DDS.

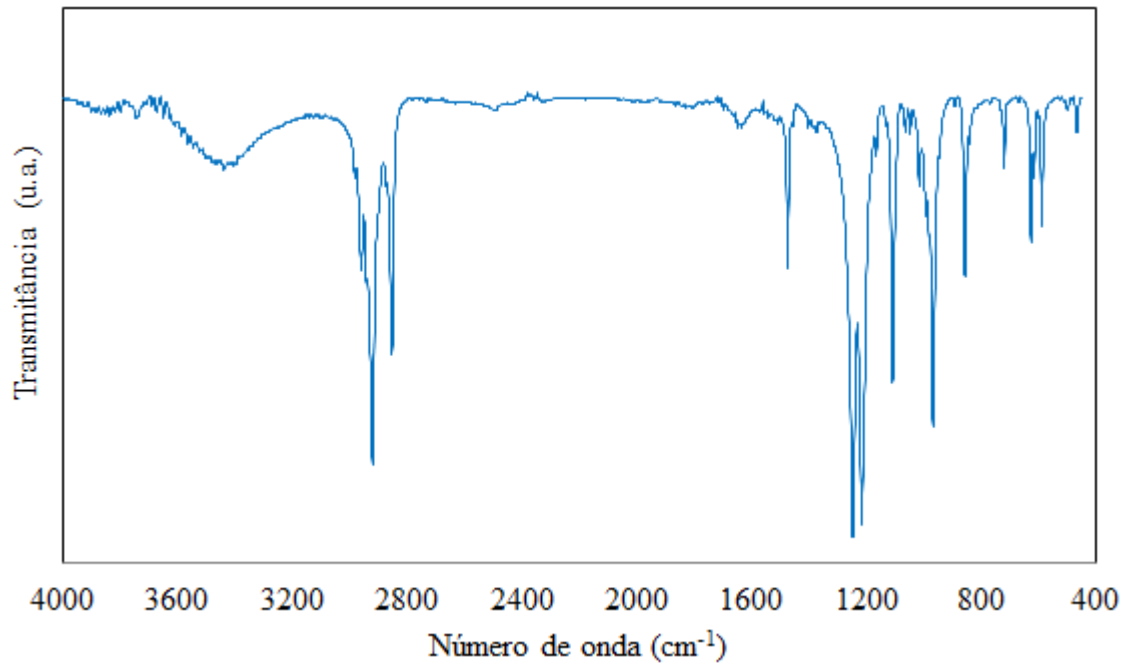


Figura 21: Espectros de FTIR do HDL – CaFe-DDS.

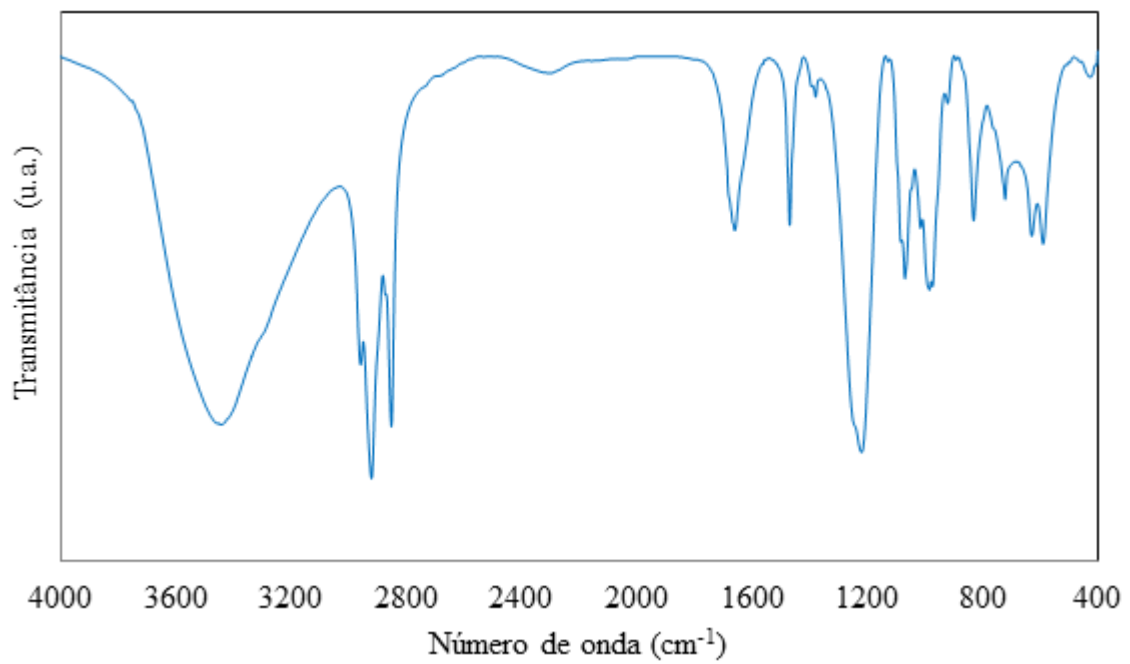


Figura 22: Espectros de FTIR do HDL – MgFe-DDS.

Na Figura 23 é apresentado o espectro de FTIR para o PLLA puro sintetizado, onde pode-se observar uma banda em 3500 cm^{-1} referente a absorção característica do grupo hidroxila e em 3014 , 1460 e 1390 cm^{-1} ocorrem as bandas devido a deformação axial e angular do grupo metil.

Também pode ser observada, no espectro do PLLA puro, em 1765 cm^{-1} uma banda associada a deformação axial do grupo $\text{C} = \text{O}$ e em 1188 e 1090 cm^{-1} bandas atribuídas as deformações axiais assimétricas e simétricas da ligação $\text{C} - \text{O}$.

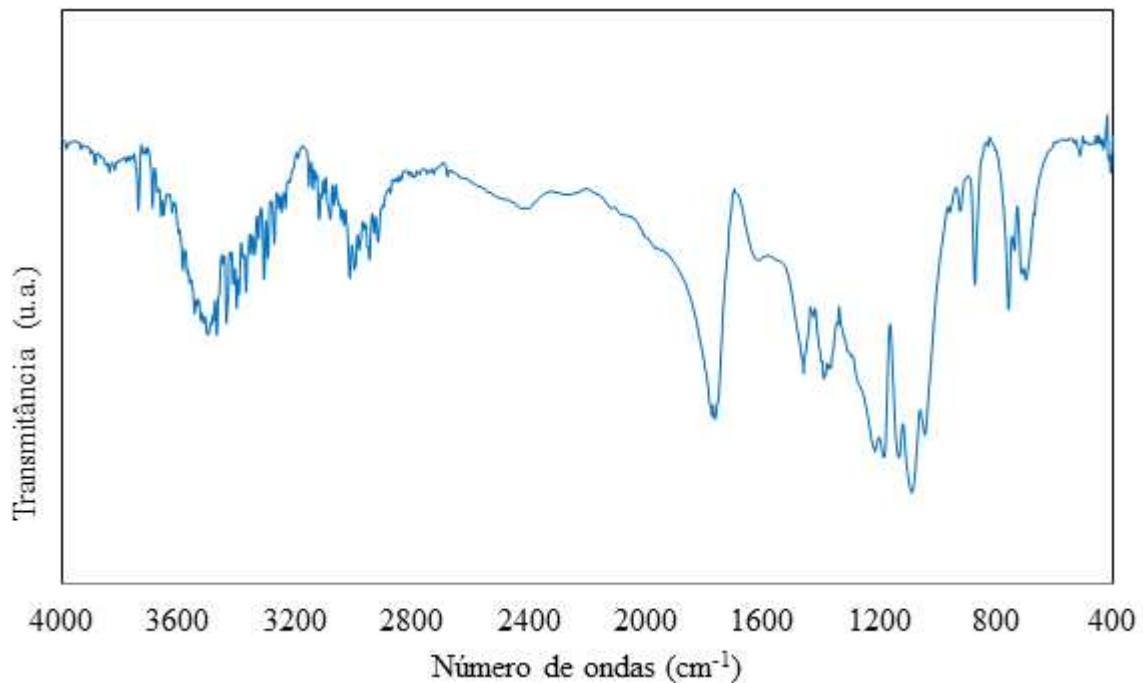


Figura 23: Espectro de FTIR do PLLA.

Uma vez caracterizados os HDLs e o PLLA, também foram caracterizados os nanocompósitos sintetizados. Nas Figuras 24, 25 e 26 são apresentados os espectros de FTIR para os nanocompósitos produzidos com os HDLs de CaAl-DDS , CaFe-DDS e MgFe-DDS , respectivamente.

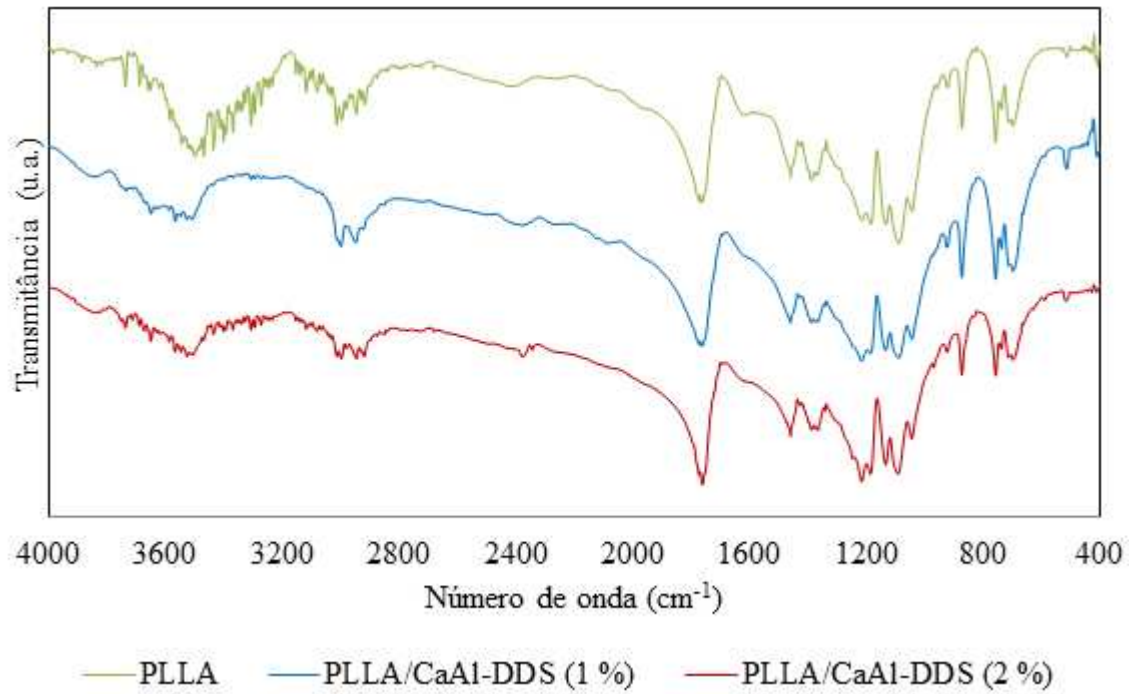


Figura 24: Espectro de FTIR do PLLA e dos nanocompósitos produzidos com o HDL CaAl-DDS.

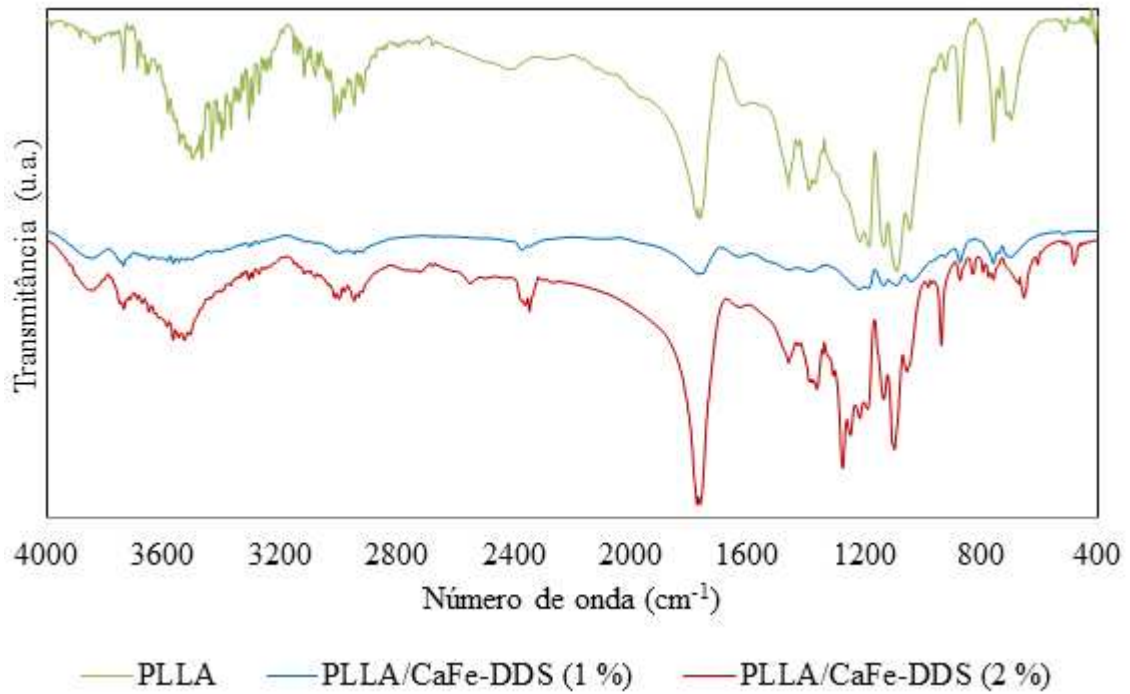


Figura 25: Espectro de FTIR do PLLA e dos nanocompósitos produzidos com o HDL CaFe-DDS.

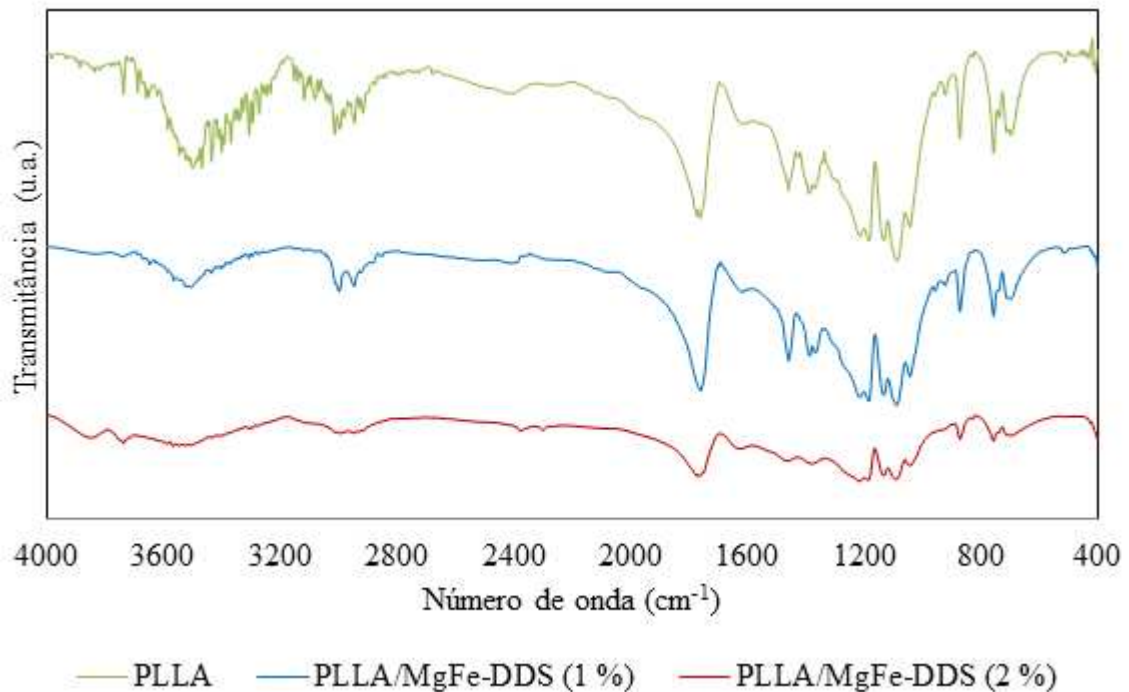


Figura 26: Espectro de FTIR do PLLA e dos nanocompósitos produzidos com o HDL MgFe-DDS.

Em todos os espectros dos nanocompósitos pode-se observar as bandas de absorção características do PLLA, como as bandas próximas a 1770 cm^{-1} que representam a deformação axial do grupo $\text{C}=\text{O}$ e as bandas em torno de 1200 e 1100 cm^{-1} referentes as deformações axiais assimétricas e simétricas da ligação $\text{C}-\text{O}$.

Nos nanocompósitos, a banda de absorção próximo a 3500 cm^{-1} caracteriza tanto o PLLA quanto o HDL, referenciando a deformação axial do grupo hidroxila presente tanto no PLLA quanto no HDL.

Os espectros dos nanocompósitos de PLLA/CaFe-DDS (1 %) e PLLA/MgFe-DDS (2 %), as bandas apresentaram-se com menor intensidade, o que pode ter ocorrido devido a uma maior interação entre a matriz e o agente de reforço.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Na Figura 27 é apresentada a curva termogravimétrica para o PLLA. Através da qual, pode-se observar que o material começou a se degradar, perder massa, em 251 °C (T_{10}) e em torno de 327 °C teve sua massa praticamente toda consumida.

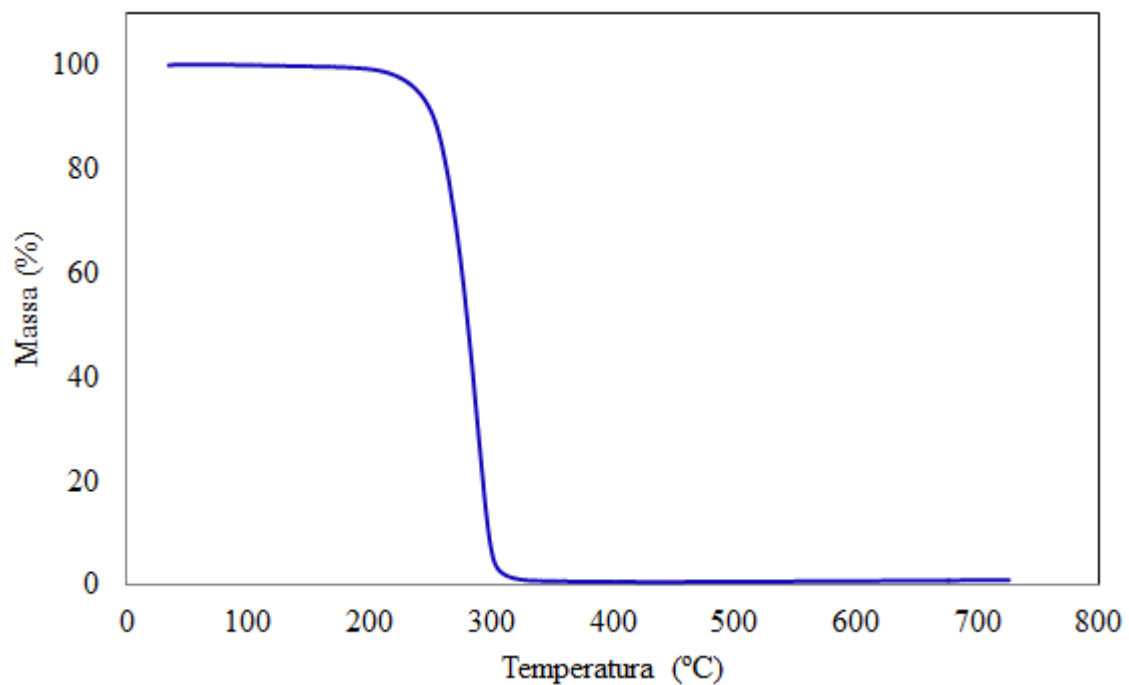


Figura 27: Curva de TGA para o PLLA.

Para analisar os efeitos de cada agente de reforço na degradação térmica do PLLA, os nanocompósitos também foram caracterizados pela TGA. Na Figura 28, são apresentadas as curvas termogravimétricas para o PLLA e para os nanocompósitos sintetizados.

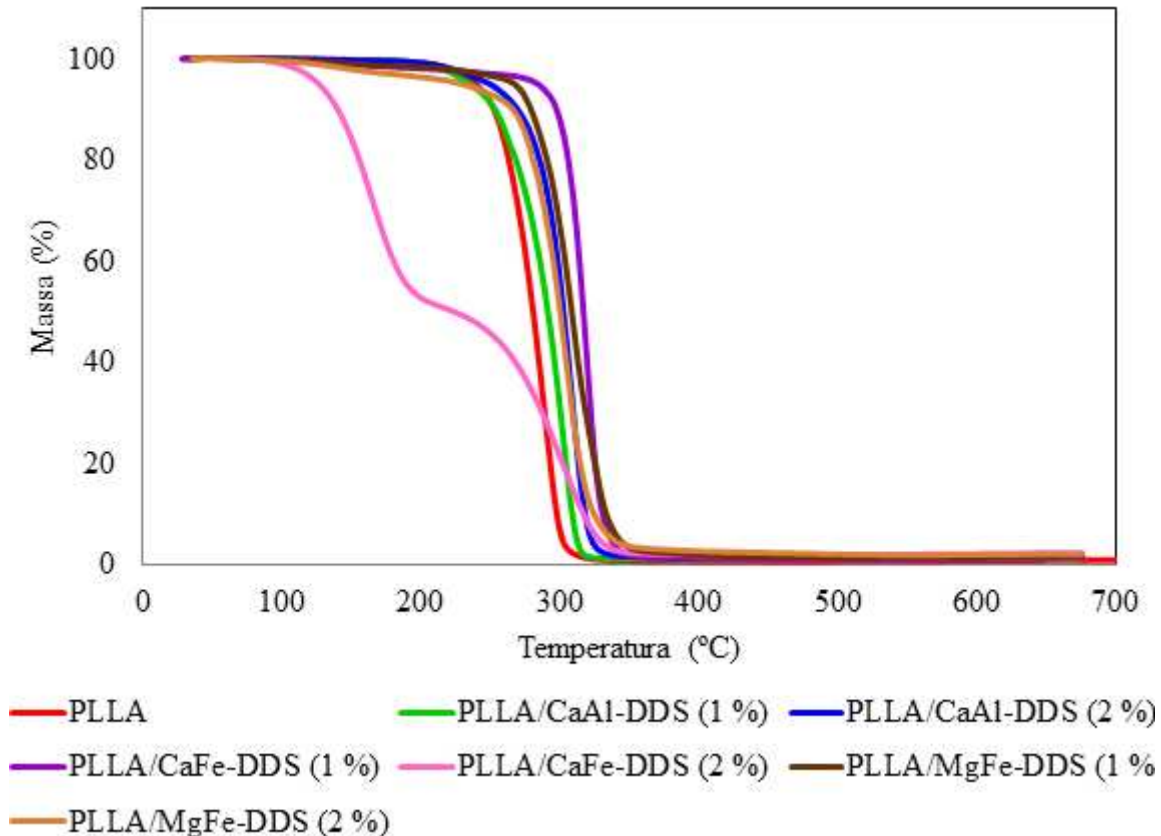


Figura 28: Curvas de TGA para o PLLA e os nanocompósitos.

O nanocompósito de PLLA/CaFe-DDS (1 %) foi o que apresentou maior temperatura inicial de degradação térmica (T_{10}), com um aumento de 47 °C em relação ao PLLA, e também maior temperatura quando o ponto de comparação foi a perda de 50 % de massa (T_{50}), com um aumento de 36 °C. Essa melhora na estabilidade térmica dos nanocompósitos deve-se a forte interação entre o HDL e o polímero, que é proporcionada pela grande área superficial de contato entre o HDL e o PLLA, fazendo com que a difusão do oxigênio e compostos voláteis seja mais difícil.

O único nanocompósito sintetizado que apresentou T_{10} e T_{50} menor que o PLLA foi o PLLA/CaFe-DDS (2 %), que pode ser explicada pelo fato de não ter ocorrido uma boa dispersão das lamelas do HDL na matriz de PLLA, como indicado pela análise de difração de raios X. Os dados das temperaturas de degradação para o PLLA e todos os nanocompósitos estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Temperaturas de degradação térmica para o PLLA e os nanocompósitos.

Composto	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)
PLLA	251	281
PLLA/CaAl-DDS (1 %)	253	291
PLLA/CaAl-DDS (2 %)	268	303
PLLA/CaFe-DDS (1 %)	298	317
PLLA/CaFe-DDS (2 %)	140	224
PLLA/MgFe-DDS (1 %)	279	308
PLLA/Mgfe-DDS (2 %)	265	300

4.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O comportamento térmico, isto é, T_g e T_m do PLLA e dos nanocompósitos sintetizados, obtidos pela DSC, encontram-se dentro dos valores obtidos em literatura, onde T_g encontra-se na faixa de 50 a 90 °C e T_m entre 130 e 190 °C. Nas Figuras 29 à 35 são apresentadas as curvas de DSC para o PLLA e os nanocompósitos sintetizados.

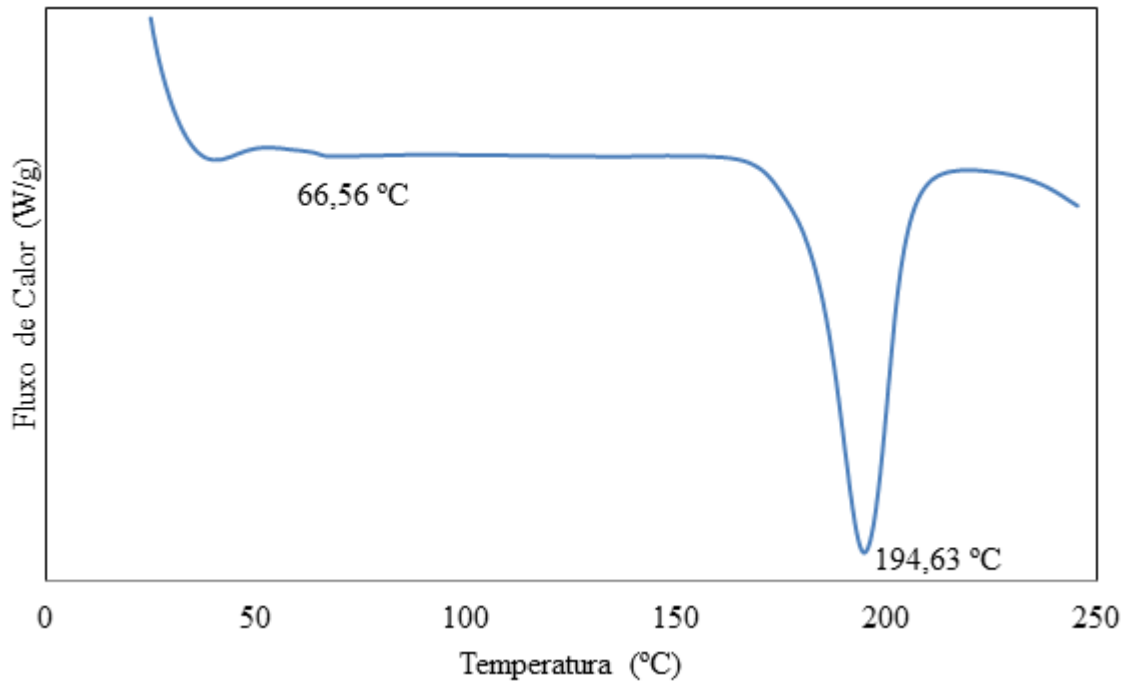


Figura 29: Curva de DSC para o PLLA.

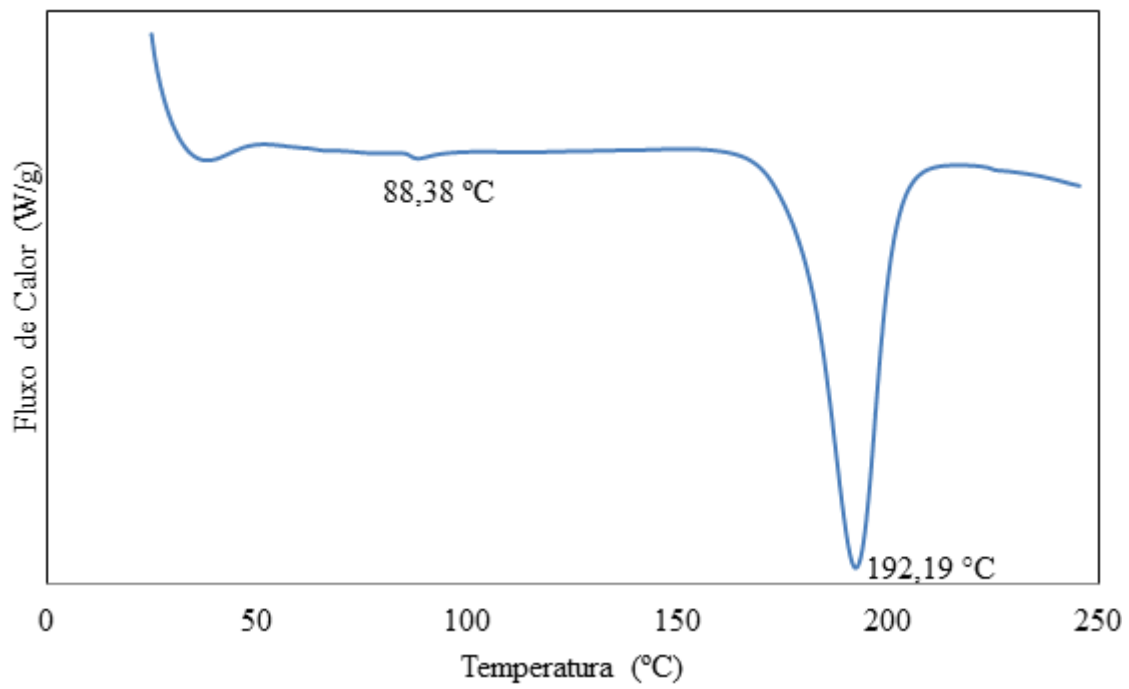


Figura 30: Curva de DSC para o PLLA/CaAl-DDS (1 %).

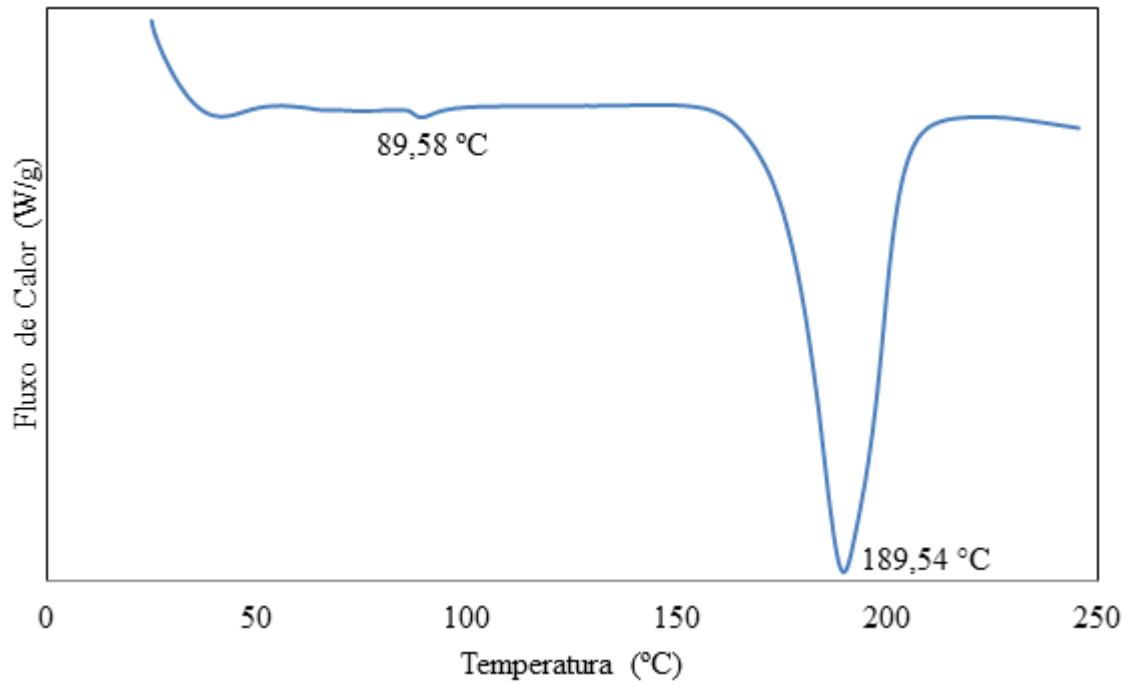


Figura 31: Curva de DSC para o PLLA/CaAl-DDS (2 %).

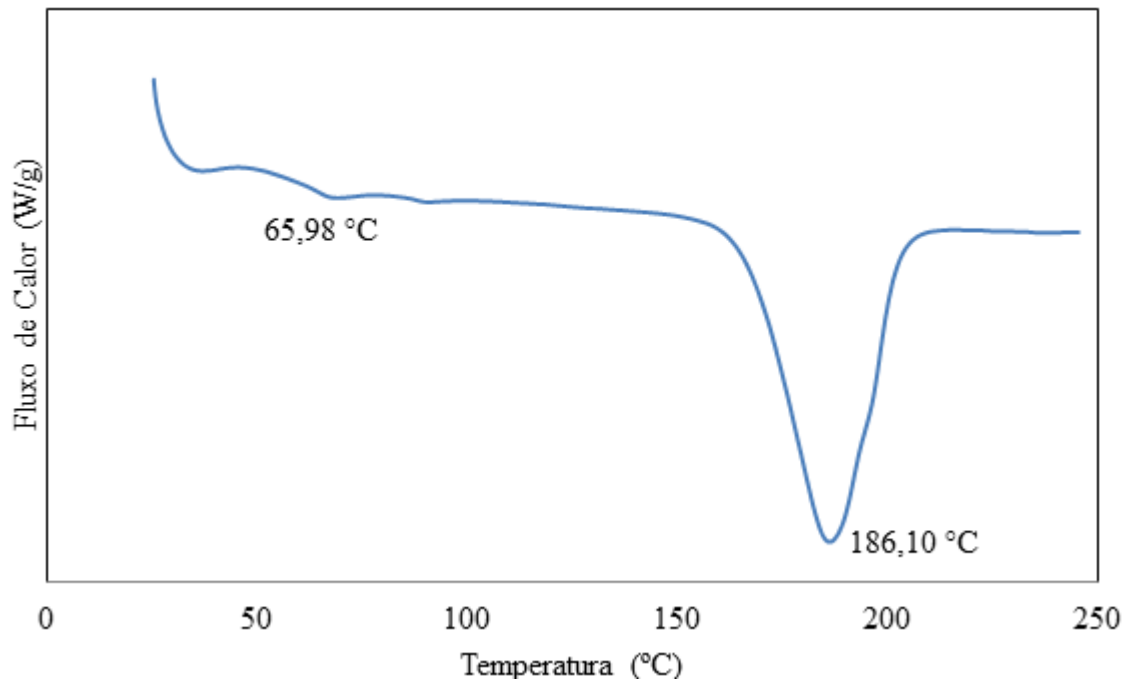


Figura 32: Curva de DSC para o PLLA/CaFe-DDS (1 %).

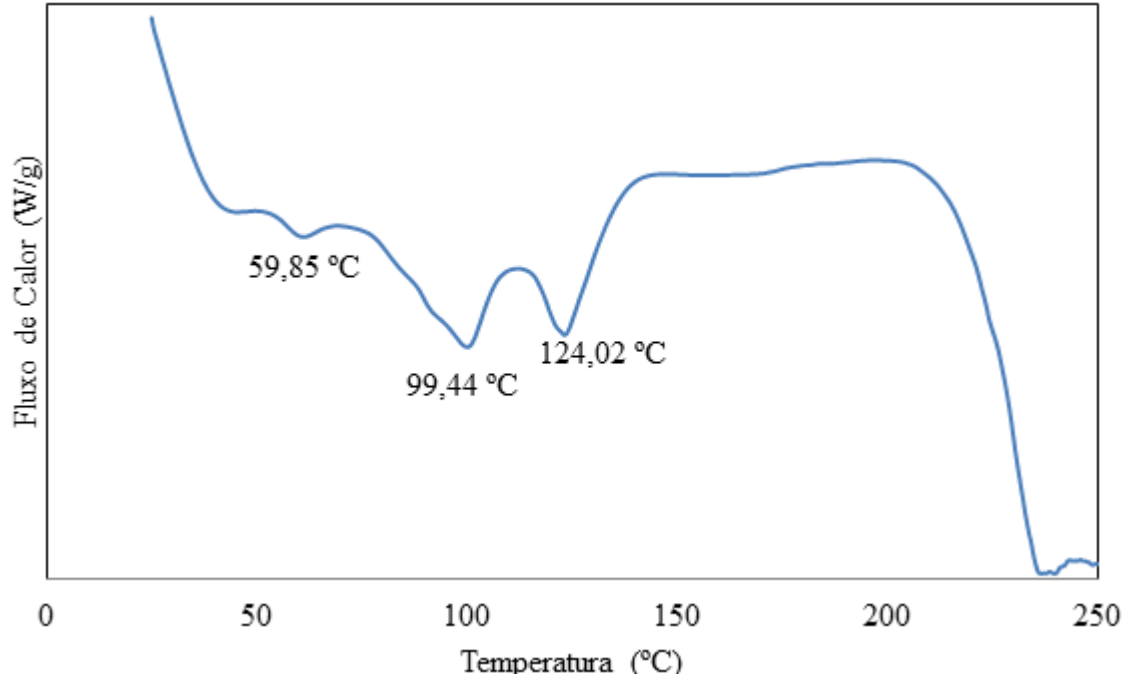


Figura 33: Curva de DSC para o PLLA/CaFe-DDS (2 %).

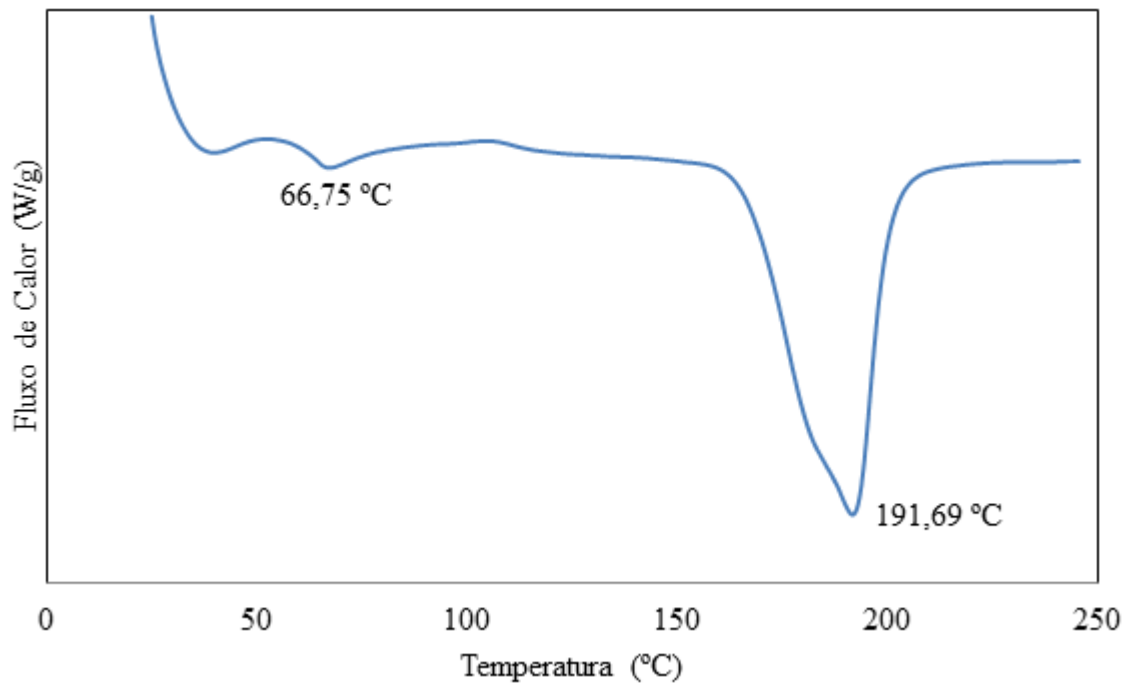


Figura 34: Curva de DSC para o PLLA/MgFe-DDS (1 %).

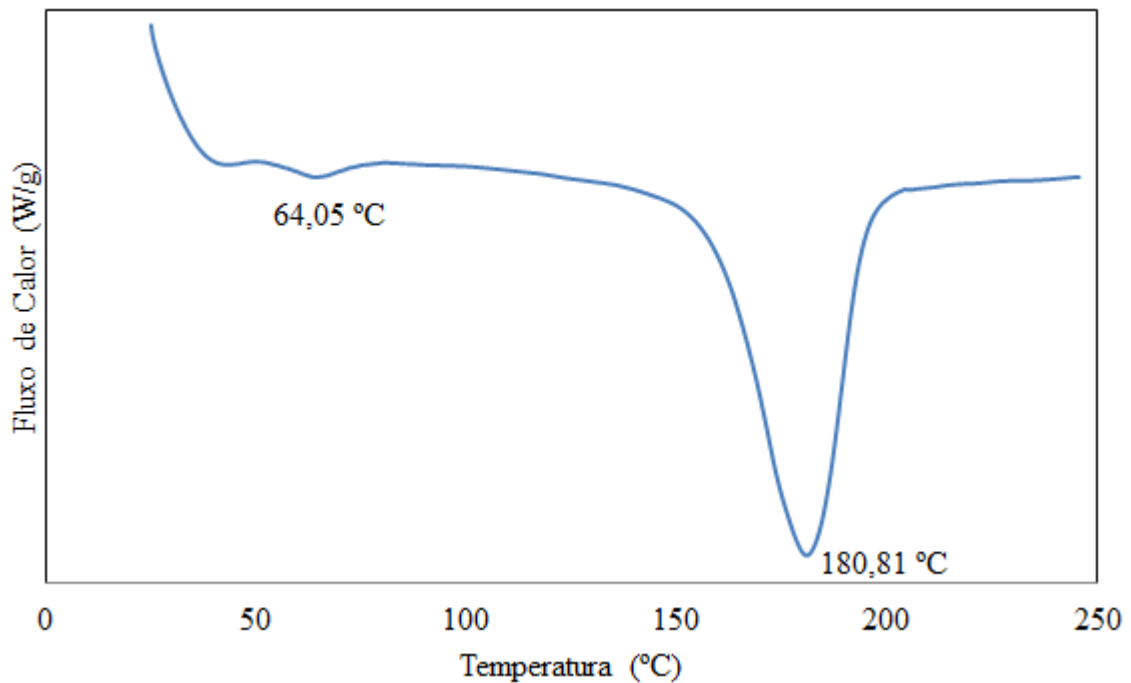


Figura 35: Curva de DSC para o PLLA/MgFe-DDS (2 %).

Assim como nas análises de DRX e TGA, nas análises de DSC, o nanocompósito de PLLA/CaFe-DDS (2 %) também apresentou uma discrepância, em relação ao observado para o PLLA e demais nanocompósitos. O PLLA/CaFe-DDS (2 %) apresentou duas temperaturas de fusão (99,44 e 124,02 °C) e degradou-se em cerca de 230 °C. Isso pode ocorrer quando não há uma boa dispersão do HDL na matriz polimérica, fazendo com que o material apresente característica intermediária aos dois constituintes, neste caso HDL e PLLA.

Na Tabela 6 encontram-se os valores de T_g e T_m para o polímero e os nanocompósitos sintetizados.

Tabela 6: Valores de T_g e T_m do PLLA e os nanocompósitos sintetizados.

Composto	T_g (°C)	T_m (°C)
PLLA	66,56	194,63
PLLA/CaAl-DDS (1 %)	88,38	192,19
PLLA/CaAl-DDS (2 %)	89,58	189,54
PLLA/CaFe-DDS (1 %)	65,98	186,10
PLLA/CaFe-DDS (2 %)	59,85	99,44 /124,02
PLLA/MgFe-DDS (1 %)	66,75	191,69
PLLA/MgFe-DDS (2 %)	64,05	180,81

4.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Como uma das principais aplicações do PLLA é no setor de embalagens, é muito importante avaliar seu percentual de transmitância. A proteção de fármacos e alimentos sensíveis, tais como sucos, vitaminas, produtos lácteos e óleos comestíveis, da radiação UV, quando embalados em recipientes de plástico, tem sido amplamente investigada (AURAS *et al.*, 2004; COLTRO, 2002).

Pode-se observar no espectro do PLLA (Figura 36) que há baixa transmissão de luz até cerca de 250 nm e de 250 à 310 nm há um aumento significativo na transmitância, chegando à um valor de 100 %. Na região do visível esse valor reduz até 79 %.

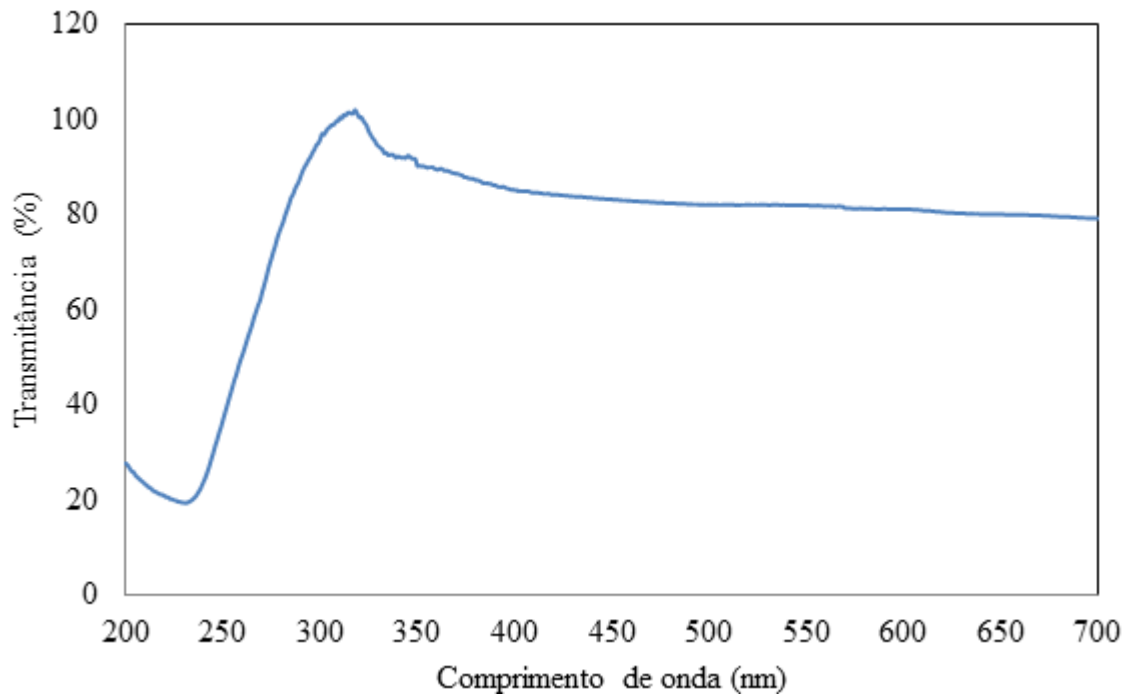


Figura 36: Espectro de transmissão de luz para o PLLA.

Na Figura 37 são apresentados os espectros de transmissão de luz para o PLLA e os nanocompósitos sintetizados. Os nanocompósitos PLLA/CaAl-DDS (1 %) e PLLA/CaAl-DDS (2 %) apresentaram uma curva de T% semelhante à do PLLA, com um aumento brusco na região UV, atingindo valores de 96 e 81 %, respectivamente, e na região visível chegaram a valores de 80 e 73 %.

Os nanocompósitos PLLA/CaFe-DDS (1 %), PLLA/CaFe-DDS (2 %), PLLA/MgFe-DDS (1 %) e PLLA/MgFe-DDS (2 %) apresentaram um comportamento diferente do PLLA e demais nanocompósitos, ocorrendo um aumento gradual na T % desde a região do ultravioleta até a visível. Os menores valores de T % obtidos foram do nanocompósito de PLLA/MgFe-DDS (2 %) que na região de UV chegou à 17 % e na região visível à um valor de 46 %.

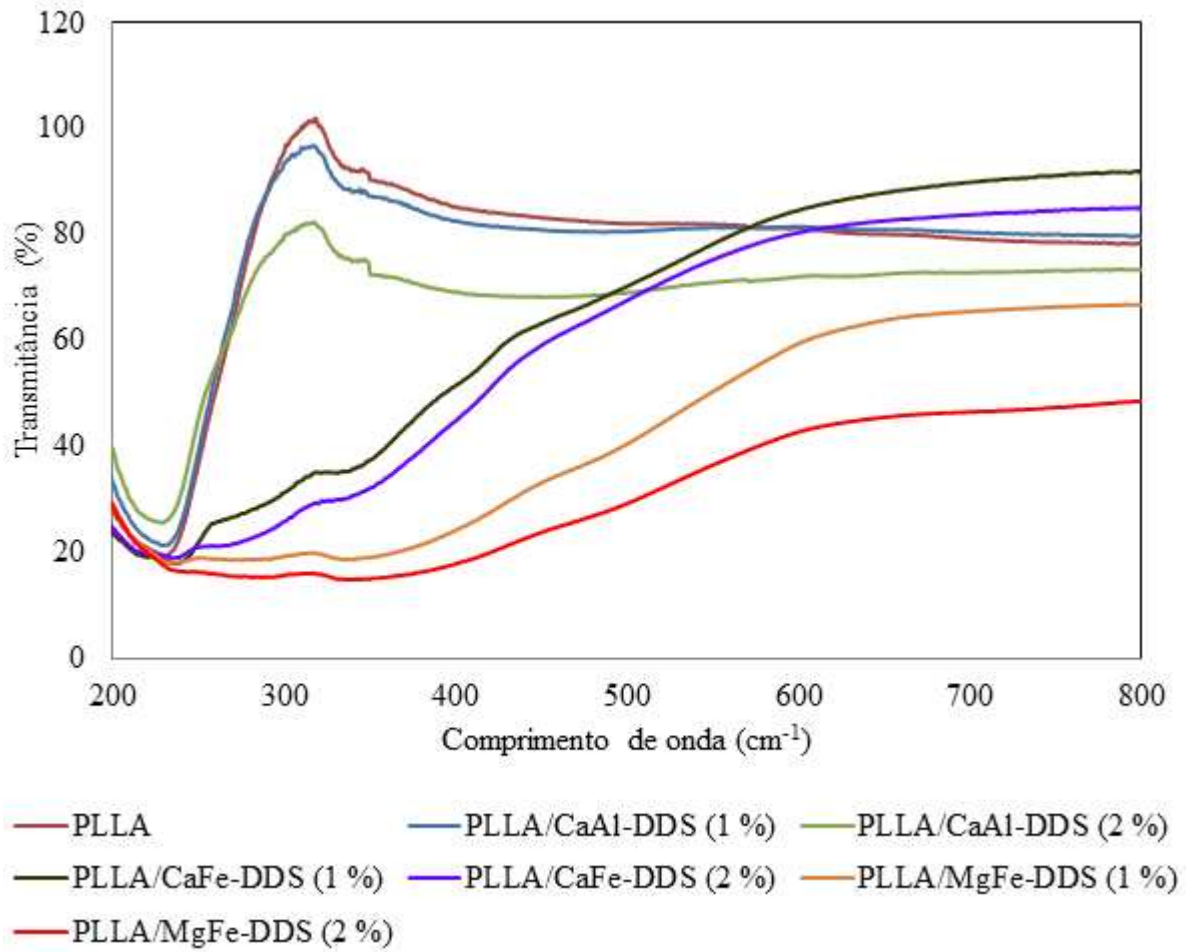


Figura 37: Espectro de transmissão de luz para o PLLA e os nanocompósitos sintetizados.

Os valores máximos de T% das regiões UV e visível, do PLLA e dos nanocompósitos, estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7: Valores máximos de transmissão nas regiões UV e visível para o PLLA e os nanocompósitos.

Composto	UV (T%)	Visível (T%)
PLLA	100	79
PLLA/CaAl-DDS (1 %)	96	80
PLLA/CaAl-DDS (2 %)	81	73
PLLA/CaFe-DDS (1 %)	51	90
PLLA/CaFe-DDS (2 %)	49	84
PLLA/MgFe-DDS (1 %)	24	65
PLLA/MgFe-DDS (2 %)	17	46

A obtenção de um material com menor transmitância é de grande importância, uma vez que, quando o material apresenta altos valores de transmitância há a necessidade da inserção de algum agente estabilizador de luz, que pode vir a influenciar nas propriedades do material.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, procurou-se investigar os efeitos dos hidróxidos duplos lamelares, como agentes de reforço, nas propriedades do PLLA. Para tanto foram sintetizados três tipos de nanocompósitos: PLLA/CaAl-DDS, PLLA/CaFe-DDS e PLLA/MgFe-DDS, que foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia de absorção no infravermelho, termogravimetria, análise calorimétrica diferencial e espectroscopia de absorção no ultravioleta/visível.

O primeiro passo para obtenção dos nanocompósitos foi a síntese, pelo método de coprecipitação, dos HDLs utilizando os pares de cátions divalentes/trivalentes de Ca/Al, Ca/Fe e Mg/Fe e, como espécie intercalada, o ânion dodecil sulfato. A partir das análises de difração de raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho pode-se confirmar a formação dos HDLs intercalados com dodecil sulfato.

Para efeito de comparação de suas propriedades com as dos nanocompósitos, foi sintetizado o PLLA, que também teve sua formação confirmada pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho.

Os nanocompósitos foram sintetizados pela polimerização intercalativa *in situ* em massa, a partir dos HDLs e do monômero L-lactídeo, com duas concentrações de agente de reforço (1 e 2 %).

Com base nos resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios X, pode-se verificar que os nanocompósitos formados apresentaram uma boa dispersão do agente de reforço na matriz polimérica. A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho permitiu identificar os grupos funcionais presentes nos nanocompósitos característicos do PLLA e dos HDLs.

Os valores de T_g e T_m para o PLLA e os nanocompósitos, obtidos pela análise calorimétrica diferencial, encontram-se dentro dos valores observados na literatura para esse tipo de material. O nanocompósito de PLLA/CaAl-DDS (2 %) apresentou um aumento, em relação ao PLLA, de 23 °C na sua T_g .

A termogravimetria permitiu avaliar a estabilidade térmica do PLLA e dos nanocompósitos. A maior estabilidade térmica foi observada no nanocompósito de PLLA/CaFe-DDS (1 %), apresentando uma diferença de 47 °C na temperatura inicial de degradação em relação ao PLLA. Quando o ponto de comparação foi a perda de 50 % de massa, o PLLA/CaFe-DDS (1 %) apresentou uma temperatura de 317 °C, com um aumento de 36 °C em relação ao PLLA.

Na espectroscopia de absorção no ultravioleta/visível, foi possível observar menores valores de T% para todos os nanocompósitos na região UV e para a maioria dos nanocompósitos na região visível. Sendo o nanocompósito PLLA/MgFe-DDS (2 %) o que apresentou menores valores de T% em ambas as regiões. Apresentando na região UV uma transmitância máxima de 16 % na região UV e de 46 % na região do visível, enquanto, nessas regiões, o PLLA apresentou valores de 100 e 85% respectivamente.

O nanocompósito PLLA/CaFe-DDS (2 %) não apresentou melhoras nas propriedades, o que pode ter ocorrido devido a uma baixa dispersão do HDL na matriz de PLLA.

Com este trabalho, foi possível observar que, com a síntese de nanocompósitos, pode-se obter uma melhora significativa nas propriedades do PLLA, revelando um futuro promissor para a utilização desse material.

6. SUJESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar os efeitos dos HDLs sintetizados em outras propriedades do PLLA, como propriedades mecânicas, de barreira a gases e degradabilidade;
- Analisar os efeitos dos HDLs sintetizados em outras matrizes poliméricas.
- Investigar os efeitos de outros tipos de HDLs nas propriedades do PLLA.

7. REFERÊNCIAS

AHMED, J.; VARSHNEY, S. K. – “Polylactides – Chemistry, properties and green packaging technology: a review”, *International Journal of Food Properties*, 14, 37-58 (2010).

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

ALMEIDA, A. S. – “Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli (L-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2010).

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. – “Na overview of polylactides as packaging materials”, *Macromolecular Bioscience*, 4, p. 835-864 (2004).

BOEHM, H. P.; STEINLE, J.; VIEWEGER, C. – “[Zn₂Cr(OH)₆]X·2H₂O, new layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 16, p. 265-266 (1977).

BOTAN, R. – “Síntese e caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização In Situ”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2008).

BOTAN, R.; NOGUEIRA, T. R.; LONA, L. M. F.; WYPYH, F. – “Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno - Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização *In Situ*”, *Polímeros*, 21, p. 34-38 (2011).

BURG, K. J. L.; SHALABY, S. W. – “Absorbable and biodegradable polymers”, CRC Press, New York (2005).

CANEVAROLO JR., S. V. – “Técnicas de caracterização de polímeros”, Artliber, São Paulo (2004).

CAROTHERS *et al.* *apud* JAHNO, V. D. – “Síntese e caracterização do poli (L-ácido lático) para uso como biomaterial”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2005).

CASTRO, M. L.; WANG, S. – “Statistical copolymers of 1,1-lactide and ϵ -caprolactone”, *Polymer Bulletin*, 51, p. 151-158 (2003).

CHIANG; M.-F.; WU, T.-M. – “Synthesis and characterization of Biodegradable poly(L-lactide)/Layered Double hydroxide nanocomposites”, *Revista Elsevier*, 70, p.110-115 (2009).

COELHO, J. R. R. – “setor setor de transformados de transformados Plásticos desempenho em 2011 e em 2011 e perspectivas para 2012”, *Abiplast* (2012).

COLTRO, L. – “Embalagens plásticas transparentes: com ou sem barreira à luz?” *Jornal de Plásticos* (2002).

CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S. B. C. – “ Compósitos Magnéticos Baseados em Hidrotalcitas para a Remoção de Contaminantes”, *Química Nova*, 30, p. 1077-1081 (2007)

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. – “Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações”, *Química Nova*, 21, p. 300-311 (1997).

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L. – “Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico”, *Química Nova*, 33, p. 159-171 (2010).

DAGNON, K. L.; AMBADAPADI, S.; SHAITO, A.; OGBOMO, S. M.; DELEON, V.; GOLDEN, T. D.; RAHIMI, M.; NGUYEN, K.; BRATERMAN, P.S.; D’SOUZA, N. A.; – “Poly(L-lactide acid) nanocomposites with layered Double hydroxides functionalized”, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, p. 1905-1915 (2009).

DRUMOND, W. S.; WANG, S. H.; MOTHÉ, C. G. – “Síntese e caracterização do copolímero poli (ácido láctico-B-glicol etilênico)”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 14, p. 74-79 (2004).

ESTEVES, A. C. C.; BARR-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. – “Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos”, *Química Nova*, 27, p. 798-806 (2004).

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; FARIA, L. I. L. – “Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 17, p. 5-9 (2007).

FEITKNECHT *apud* CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. – “Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações”, *Química Nova*, 21, p. 300-311 (1997).

FIGUEIREDO, E. S. – “Nanocompósitos Poliméricos”, *ORBY – Alta performance em materiais, Brasil* (2007).

FORANO, C.; HININO, H.; LEROUX, F.; TAVIOT-GUE’HO, C. – “Layered Double Hydroxides”, *Handbook of Clay Science*, 1, p. 1027-1095 (2006).

GILMAN, J. W.; JACKSON, C. L.; MORGAN, A. B.; JR, R. H.; MANIAS, E.; GIANNELIS, E. P.; WUTHENOW, M.; HILTON, D.; PHILLIPS, S. H. – “Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. polypropylene and polystyrene nanocomposites”, *Chemistry Materials*, 12, p. 1866-1873 (2000).

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*, 67, p. 87-92 (1998).

HE, J.; WEI, M.; LI, B.; KANG, Y; EVANS, D. G. .; DUAN, X. – “Preparation of Layered Double Hydroxides”, Ministry of Education Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Beijing University of Chemical Technology, Box 98, People’s Republic of China (2005).

HOURI, B.; LEGROURI, A.; BARROUG, A.; FORANO, C.; BESSE, J. P. – “Use of the Ion-Exchange Properties of Layered Double Hydroxides for Water Purification”, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 96, p. 455-463 (1999).

INDIRA *et al. apud* CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. – “Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações”, *Química Nova*, 21, p. 300-311 (1997).

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, Brasil* (2005).

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; IMRAN, M.; JACQUOT, M.; DESOBRY, S. – “Poly - lactic acid: production, applications, nanocomposites and release studies”, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9, p. 552-571 (2010).

KATIYAR, V.; GERDS, N.; KOCH, C. B.; HANSEN, C. B.; RISBO, J.; PLACKETT, D. – “Poly L-Lactide-layered double hydroxide nanocomposite via *in situ* polymerization of L-Lactide”, *Revista Elsevier*, 98, p. 2563-2573 (2010).

KONCHINSKI, V. – “Brasileiro consome 30 quilos de plástico reciclável por ano, mostra pesquisa”, 2011. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/noticia/2011-07-07/brasileiro-consome-30-quilos-de-plastico-reciclavel-por-ano-mostra-pesquisa>>. Acesso em 20 jul. 2011.

KRICHELDORF, H. R., DUSING, R. – “Polylactones, 8 – Mechanism of the cationic polymerization of L-L-dilactide”, *Macromolecular Chemical*, 187, p. 1611 (1986).

KRICHELDORF, H. R., KREISER-SAUNDERS, I. – “Anionic polymerization of L-lactide in solution”, *Macromolecular Chemical*, 191, p. 1057 (1991).

KRICHELDORF, H. R., SUMBEL, M. – “Polylactones, 18 – Polymerization of L-lactide with Sn(II) and Sn(IV) halogenides”, *European Polymer Journal*, 25, p. 5851 1611 (1989).

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. – “Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review”, *Polish Journal of Environmental Studies*, 19, p. 255-266 (2009).

LIU, J.; CHEN, G.; YANG, J. – “Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)/layered double hydroxide nanocomposites with enhanced thermal stability”, *Elsevier*, 49, p. 3923-3927 (2008).

MAHBOOBEH, E.; YUNUS, W. M. Z. W.; HUSSEIN, Z.; AHMAD, M.; IBRAHIM, N. A. –“Flexibility Improvement of Poly (lactic acid) by Stearate-Modified Layered Double Hydroxide”, *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 1077–1083 (2010).

MANASSE *apud* SHAFIEI, S.; BIRGANI, Z. T.; DARVISH, A.; AZIMI, M. S.; HASHJ, M. S. – “Layered Double Hydroxides for Diagnostic Applications”, *International Congress of Evaluation of Medical Diagnosis Modern Technologies* (2008).

MIYATA, S. – “Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds”, *Clays and clays minerals*, 31, p. 305-311 (1983).

MOEHRLE, M.; SOBALLA, M.; KORN, M. –“UV exposure in cars”, *Photodermatol Photoimmunol Photomed*, 19, p.175-181 (2003).

MORPURGO, S.; JACONO, M. L.; PORTA, P. – “Copper-zinc-cobalt-aluminium-chromium hydrodycarbonates and mixes oxides”, *Journal of Solide State Chemistry*, 122, p. 324-332 (1996).

MOTTA, A, C.; DUEK, E. A. R. – “Síntese, caracterização e degradação “in vitro” do poli(L-ácido láctico)”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, p. 26-32 (2006).

PACHEKOSKI, W. M., AGNELLI, J. A. M., BELEM, L. P. – “Thermal, mechanical and morphological properties of poly (hydroxybutyrate) and polypropylene blends after processing”, *Materials Research*, 12, p. 159-164 (2009).

PAIVA, L. B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R.. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16, p. 136-140 (2006).

REICHLE, W. T. – “Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)”, *Solid States Ionics*, 22, p. 135-141 (1986).

RODRIGUES, J. C. – “Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2007).

ROY, A. DE; FORANO, C.; EL MALKI, K.; BESSE, J. P. – “ Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry”, *Revista Van Nostrand Reinhold*, 2, p. 108-169, New York (1992).

SCHIMMEL, K. A.; LOU, J.; KUZVIWANZA, P.; HARINATH, A. V.; UITENHAM, L. – “Biodegradable polymer characterization laboratory unit”, *American Society for Engineering Education*, North Carolina (2004).

SINGH, V. M.; KOO, D.; PALMESE, G. R.; CAIRNCROSS, R. A. – “Synthesis of polylactide with varying molecular weight and aliphatic content: effect on moisture sorption”, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, p. 2543–2549 (2010).

THIRÉ, R. M. S. M. – *Nanocompósitos Biodegradáveis para aplicações em embalagens*”, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2008).

TOKIWA, Y., CALABIA, B. P. – “Biodegradable and biodegradation of poly (lactide)”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72, p. 244-251 (2006).

TOKIWA, Y.; CALABAIA, B. P.; UGWU, C. U.; AIBA, S. – “Biodegradability of plastics”, *International Journal of Molecular Sciences*, 10, p. 3722-3742 (2009).

TRONTO, J. – “Síntese, caracterização e estudo das propriedades dos hidróxidos duplos lamelares intercalados com polímeros condutores”, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil (2006).

YANO, K.; USUKI, A.; OKADA, A.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. – “Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid”, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 31, 2493-2498 (1993).

ZHU, J.; YHL, F. M.; MORGAN, A. B.; WILKIE, C. A. – “Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability”, *Chem. Mater.*, 13, p. 4649-4654 (2001).

ZUBITUR, M.; GÓMEZ, M. A.; CORTÁZA, M. – “Structural characterization and thermal decomposition of layered double hydroxide/poly (p-dioxanone) nanocomposites”, *Elsevier*, 94, p. 804-809 (2009).

ANEXO A

MÉTODO DE SÍNTESE

MÉTODOS DE SÍNTESE DIRETA

- Co-precipitação ou método sal-base

O método de co-precipitação tem sido amplamente utilizado para a síntese de HDLs contendo uma grande variedade de cátions e ânions e quando se almeja produzir grandes quantidades de material. São encontrados na literatura diversos trabalhos empregando este método, o qual pode ser feito de duas formas: co-precipitação a pH variável e co-precipitação a pH constante (HE *et al.*, 2005).

O método de co-precipitação a pH variável também pode ser a pH crescente. Neste método, uma solução contendo os sais dos cátions divalentes e trivalentes é adicionada sobre uma solução contendo o hidróxido e o ânion a ser intercalado. Este método foi inicialmente desenvolvido por Feitknecht (1930, *apud* CREPALDI e VALIM, 1997), que utilizou soluções diluídas para preparar o sistema [Mg-Cr-CO₃]. Outros pesquisadores aperfeiçoaram este método, dando destaque para Reichle (1986) que, utilizando soluções concentradas, obteve melhores resultados. É indispensável o controle do pH e da temperatura para prevenir a formação de outras fases.

A síntese de HDL pelo método de co-precipitação a pH constante, utilizado neste trabalho, é sem dúvida o processo mais utilizado. Este método apresenta resultados muito satisfatórios, o produto apresenta boa organização estrutural e pureza de fase. Para tanto, utiliza-se o recurso de adicionar ao mesmo tempo a solução de sais dos cátions e a solução básica, geralmente contendo hidróxido de sódio (NaOH), sobre a solução contendo o ânion a ser intercalado. A solução básica é de fundamental importância para manter o pH constante em um valor considerado ótimo para a co-precipitação (CREPALDI e VALIM, 1997).

Comparando com o método de co-precipitação a pH variável, a co-precipitação a pH constante apresenta como desvantagem a utilização de um aparato mais oneroso e como vantagem uma maior homogeneidade dos materiais obtidos e a maior versatilidade, quanto ao controle das condições (BOTAN, 2008).

Na maioria das vezes, a co-precipitação é conduzida a temperatura ambiente, mas, em alguns casos, é necessário manter a temperatura em torno de 55 °C. Quanto à velocidade de adição dos cátions, quando lenta, uma baixa saturação é obtida. Já quando a adição é rápida, consegue-se uma alta saturação. A baixa saturação é empregada quando deseja-se obter HDLs mais cristalinos, pois acarreta em uma maior velocidade de nucleação e, conseqüentemente, um grande número de partículas de pequeno tamanho (TRONTO, 2006).

▫ Método do sal-óxido

Desenvolvido por Boehm *et al.* (1977), o método do sal-óxido consiste na reação entre uma suspensão do óxido do metal divalente com uma solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado. O processo consiste em adicionar quantidades constantes da solução do metal trivalente sobre a suspensão do óxido do metal divalente, aguardando-se um determinado tempo entre a adição de uma alíquota e outra, até que o pH fique constante.

Este método apresenta duas restrições: na primeira, deve ser possível obter o óxido do metal divalente e este reagir com a solução do metal trivalente, mas não rapidamente. Na segunda, o metal trivalente deve formar um sal solúvel com o ânion a ser intercalado.

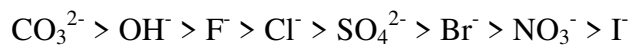
▫ Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica de HDLs é realizada a partir dos óxidos dos dois cátions. Estes são suspensos em água e, sobre a suspensão, é adicionada uma solução do ácido, cuja base conjugada pretende-se intercalar. Em alguns casos, no lugar do ácido, utiliza-se o anidrido do mesmo. A reação deve ser conduzida sempre a altas pressões e temperaturas. Este método é pouco utilizado

devido à existência de métodos mais simples que produzem resultados semelhantes (CREPALDI e VALIM, 1997).

MÉTODO DE SÍNTESE INDIRETA

No método de síntese indireta, os HDLs produzidos por um dos métodos de síntese direta têm seus ânions substituídos por outros ânions. Os HDLs têm como uma de suas propriedades mais importantes a capacidade de troca de ânions interlamelares, o que possibilita a preparação de novos materiais. Esta troca pode ser realizada de várias formas e está relacionada à capacidade do ânion envolvido em manter a estabilidade da estrutura lamelar do HDL. A ordem da capacidade de estabilização dos ânions inorgânicos simples nas camadas dos HDLs foi descrita por Miyata (1983), como é demonstrado abaixo.



- Método de troca iônica em solução

Neste método, um HDL precursor, geralmente contendo ânions interlamelares cloretos ou nitratos, é colocado em contato com uma solução concentrada do ânion de interesse. O ânion substituinte deve apresentar maior capacidade de estabilização da lamela (maior tendência em ser intercalado) ou estar em maior quantidade que o ânion do HDL precursor (RODRIGUES, 2007).

ANEXO B

PROPRIEDADES DOS HDLs

- Estabilidade térmica

A estabilidade térmica é uma das principais propriedades dos materiais sólidos. Para determinar a estabilidade térmica dos HDLs, pode-se utilizar a análise termogravimétrica. A decomposição térmica dos HDLs pode acontecer em três estágios (CREPALDI e VALIM, 1997; RODRIGUES, 2007):

I.No primeiro estágio de decomposição térmica, ocorre a eliminação das moléculas de água adsorvidas e de água de hidratação. As moléculas de água adsorvidas são eliminadas, geralmente, em uma faixa de temperatura que vai da temperatura ambiente até 100 °C. As moléculas de água de hidratação são eliminadas entre 100 e 200 °C.

II. A decomposição de grande parte dos grupos hidroxila, presentes nas folhas inorgânicas, e a perda do ânion interlamelar correspondem ao segundo estágio. Os grupos hidroxila são eliminados por condensação, com a formação de moléculas de água. Esta etapa ocorre em temperaturas entre 300 e 500 °C.

III. Acima de 500 °C ocorre o terceiro estágio com o colapso da estrutura lamelar, geralmente com a formação de um óxido ou um óxi-hidróxido. A decomposição de grupos hidroxila residuais ocorre em temperaturas na faixa de 600 a 700 °C.

A temperatura exata na qual ocorre cada estágio de decomposição térmica depende de alguns fatores, como a cristalinidade do HDL, a natureza dos cátions M(II) e M(III), a relação entre eles e do ânion interlamelar.

- Porosidade e área superficial

A porosidade e a área superficial são propriedades intimamente ligadas e de grande importância para a aplicabilidade dos HDLs como adsorventes e catalisadores.

A área superficial está relacionada aos métodos e condições de síntese. Na literatura, os valores de área superficial específica para HDLs encontram-se na faixa de 50 a 80 m²/g, raramente ocorrem valores acima de 80 m²/g. Nos HDLs intercalados com ânions orgânicos, geralmente, encontram-se valores de área superficial específica menores que os observados naqueles intercalados com ânions inorgânicos. Isso deve-se à adsorção dos ânions orgânicos nos poros que encontram-se na superfície dos cristalitos do HDL. A porosidade dos HDLs pode variar da faixa de microporos a de mesoporos (TRONTO, 2006).

- Capacidade de troca iônica

A capacidade de troca iônica é muito importante, pois possibilita a síntese de novos compostos. Esta propriedade depende da razão entre os cátions M(II)/M(III), o que determina a densidade de carga da lamela do HDL e da cristalinidade do material. A capacidade relativa dos ânions em estabilizar a estrutura lamelar também deve ser considerada.

Quanto mais fraca for a interação do ânion com a lamela do HDL maior será a facilidade de troca iônica. Como já demonstrado no Anexo A, os ânions inorgânicos simples seguem uma determinada ordem de interação. Através desta ordem de interação, pode-se observar que os HDLs contendo ânions carbonatos não são eficientes para a troca iônica, pois estes tornam as lamelas bastante estáveis, enquanto os que contem nitrato ou cloreto são bem adequados para esta finalidade (HOURI *et al.*, 1999).

ANEXO C

Espectros de FTIR para os nanocompósitos dispostos individualmente.

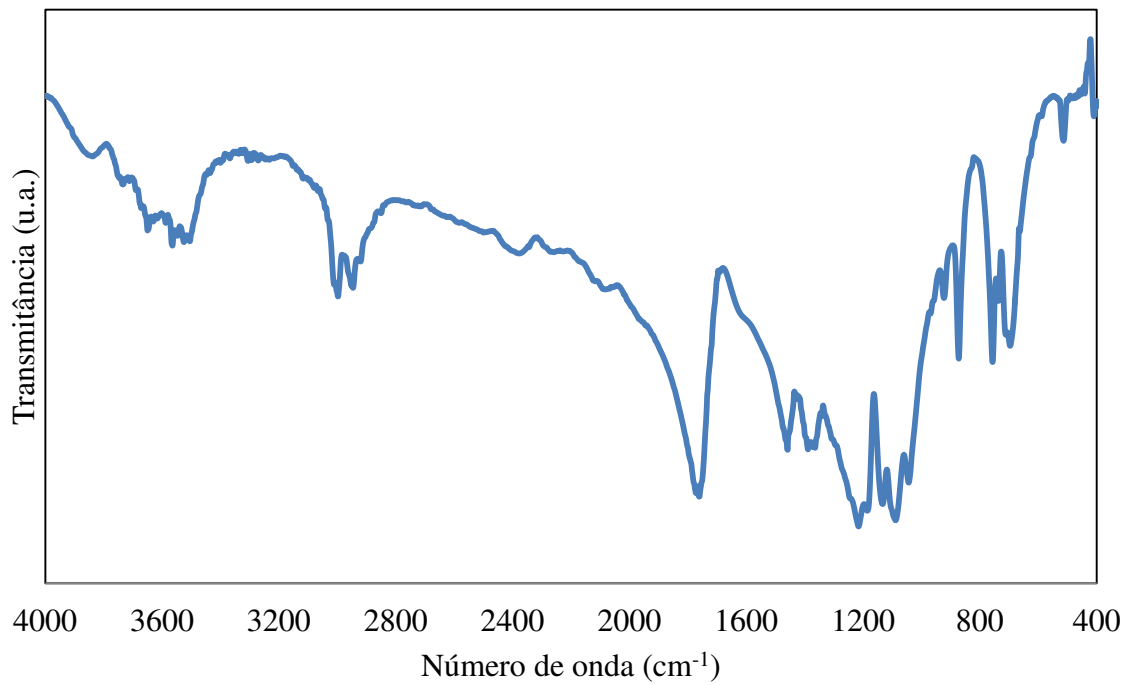


Figura 38: Espectro de FTIR do PLLA/CaAl-DDS (1 %).

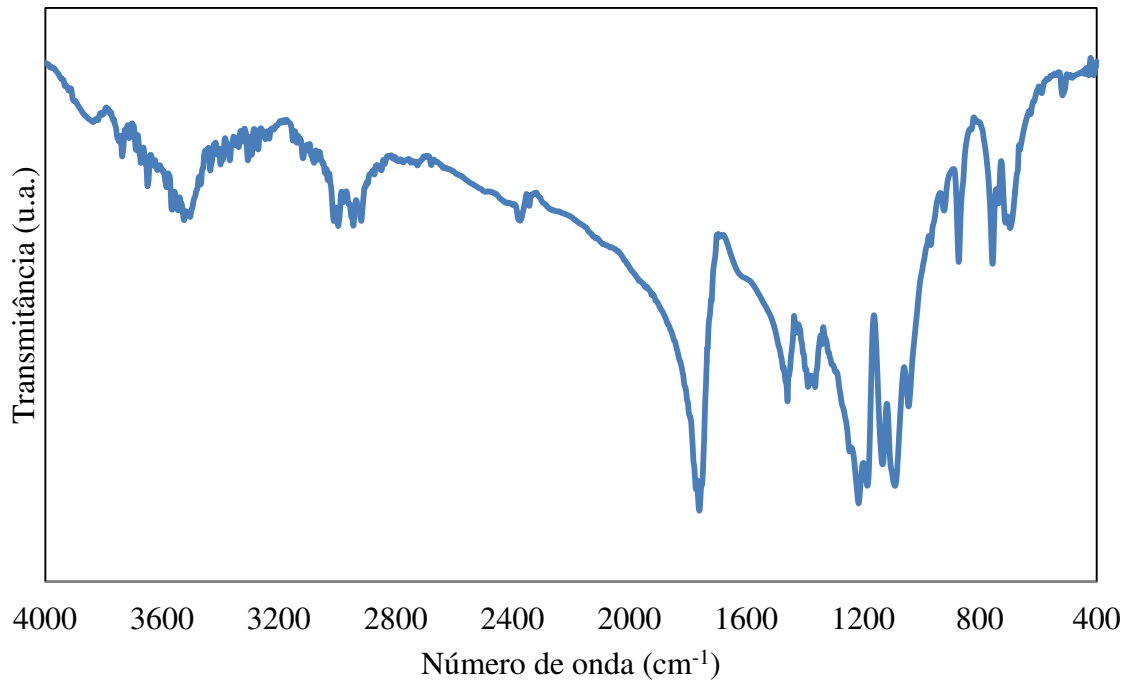


Figura 39: Espectro de FTIR do PLLA/CaAl-DDS (2 %).

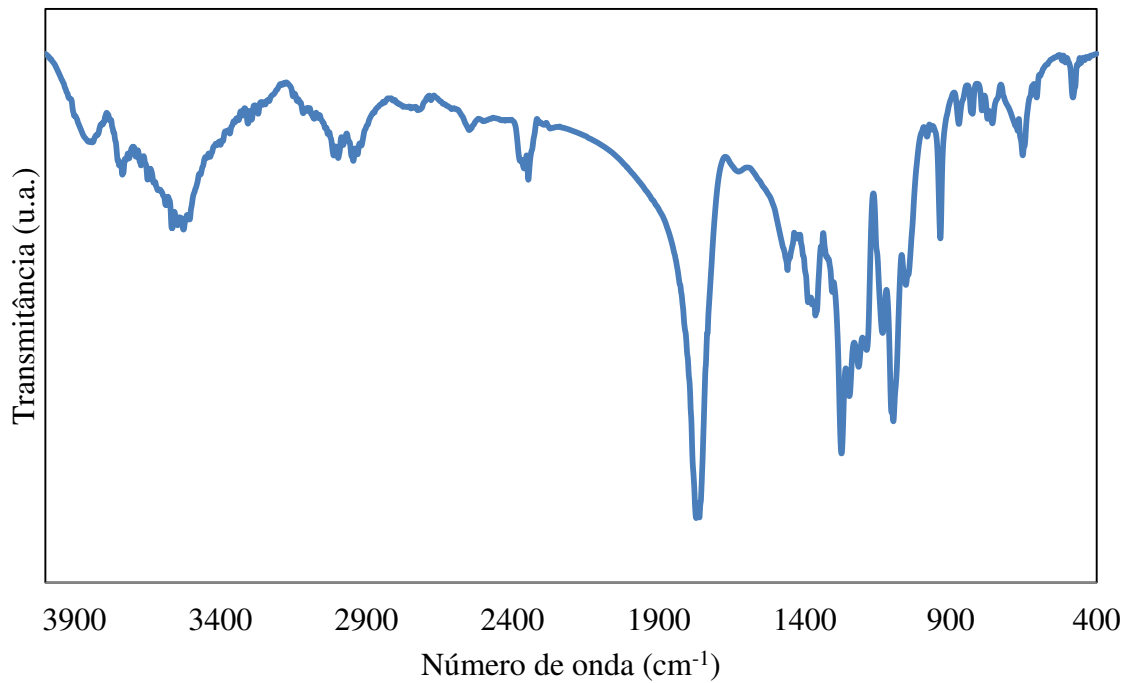


Figura 40: Espectro de FTIR do PLLA/CaFe-DDS (1 %).

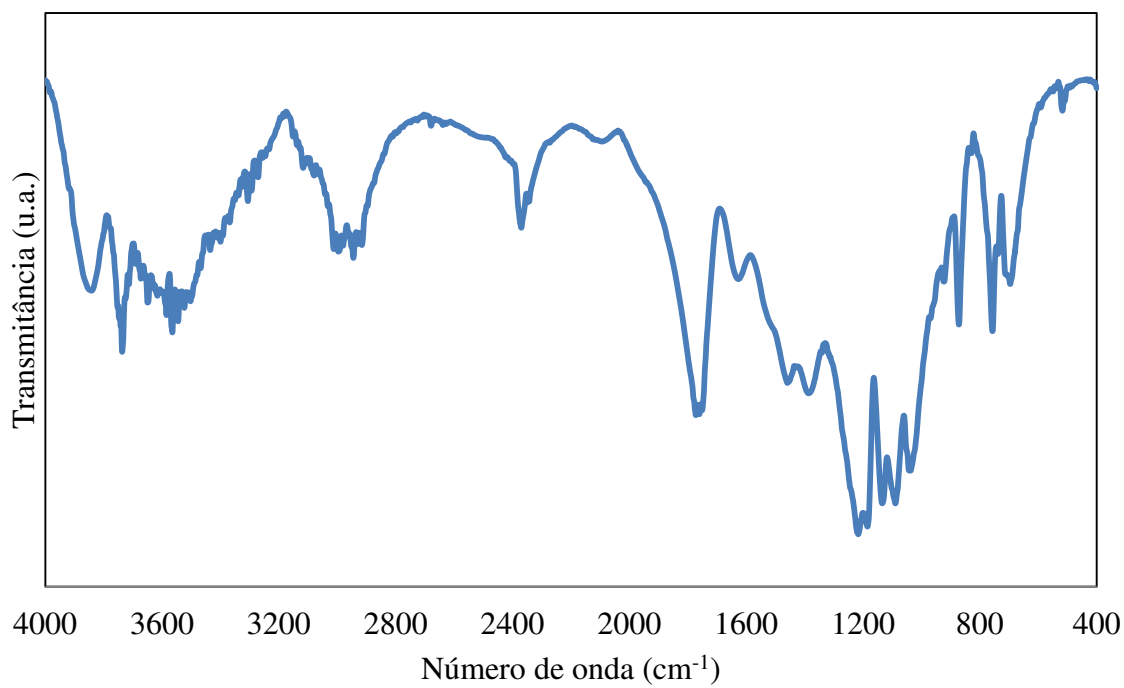


Figura 41: Espectro de FTIR para o PLLA/CaFe-DDS (2 %).

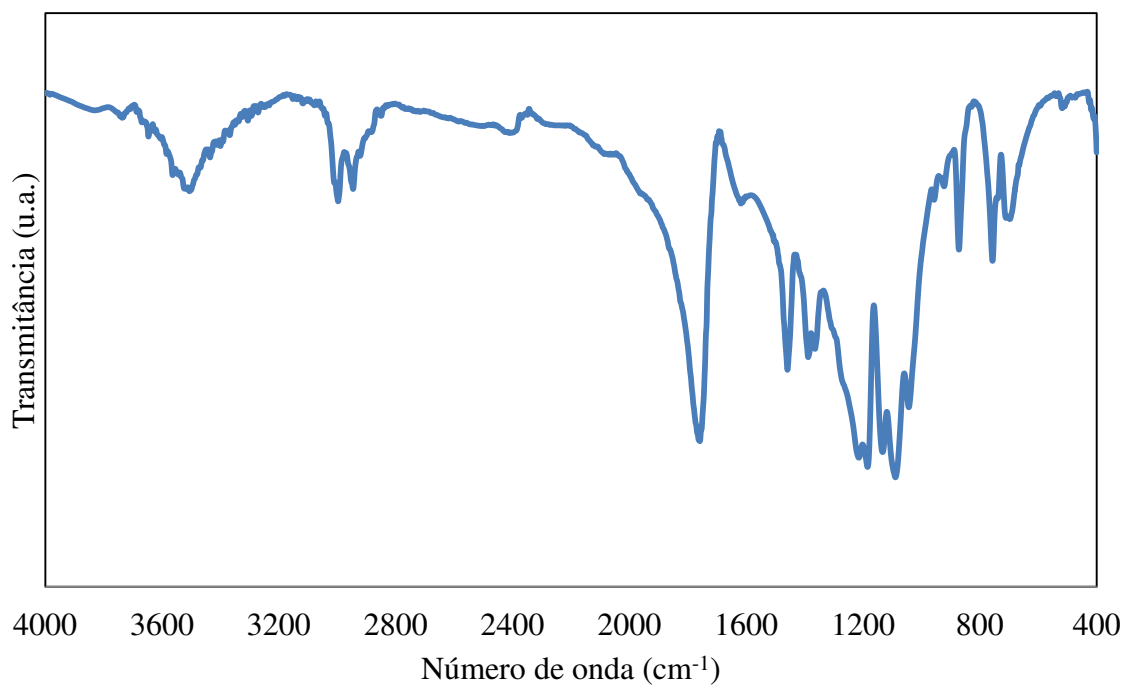


Figura 42: Espectro de FTIR para o PLLA/MgFe-DDS (1 %).

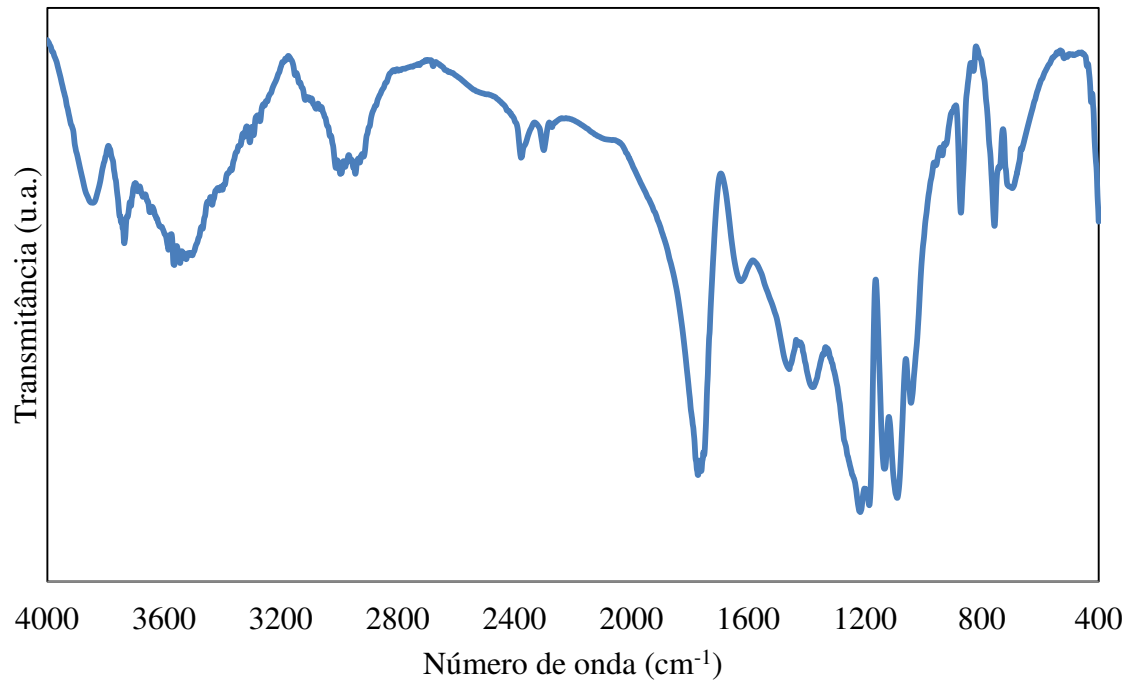


Figura 43: Espectro de FTIR para o PLLA/MgFe-DDS (2 %).