



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

ANA PAULA SANTOS DE MELO FIORI

**ESTUDO DOS EFEITOS COMBINADOS DE ARGILOS MINERAIS E
POLIETILENO GLICOL NO COMPORTAMENTO DOS FILMES DE QUITOSANA E
CARBOXIMETILCELULOSE**

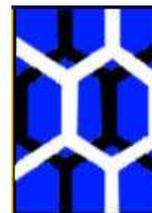
Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**



UFAL

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA**



IQB

ANA PAULA SANTOS DE MELO FIORI

**ESTUDO DOS EFEITOS COMBINADOS DE ARGILOS MINERAIS E
POLIETILENO GLICOL NO COMPORTAMENTO DOS FILMES DE QUITOSANA E
CARBOXIMETILCELULOSE**

Maceió, AL

2014



UFAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA



IQB

**ESTUDO DOS EFEITOS COMBINADOS DE ARGILOS MINERAIS E
POLIETILENO GLICOL NO COMPORTAMENTO DOS FILMES DE QUITOSANA E
CARBOXIMETILCELULOSE**

Ana Paula Santos de Melo Fiori

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof^a Dr^a. **Adriana Santos Ribeiro**

Co-orientadora: Prof^a Dr^a. **Fabiane Caxico de Abreu Galdino**

Maceió, AL

2014

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

F519e Fiori, Ana Paula Santos de Melo.
Estudos dos efeitos combinados de argilos minerais e polietileno glicol no comportamento dos filmes de quitosana e carboximetilcelulose / Ana Paula Santos de Melo Fiori. – 2014.
80 f. : il.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Coorientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.
Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas.
Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2014.

Bibliografia: f. 73-80.

1. Argila organofílica. 2. Quitosana. 3. Carboximetilcelulose.
4. Filmes de nanocompósitos. 5. Nanocompósitos (Materiais)
6. Biopolímero. I. Título.

CDU: 547-3



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brazil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb-ufal@gmail.com

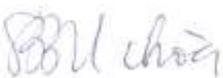
FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **Ana Paula Santos de Melo Fiori**, intitulada: **"Estudo dos Efeitos Combinados de Argilos Minerais e Polietileno Glicol no Comportamento dos Filmes de Quitosana e Carboximetilcelulose"**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 18 de julho de 2014, às 14 h, na Sala de Reuniões do IQB.

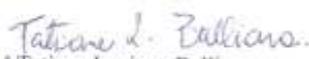
COMISSÃO JULGADORA


Prof.ª Dr.ª Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Coorientadora e representante da Prof.ª Dr.ª Adriana Santos Ribeiro (Orientadora)
PPGQB/IQB/UFAL


Prof.ª Dr.ª Silvia Beatriz Beger Uchoa
CTEC/UFAL


Dr. Marcio Henrique dos Santos Andrade
BRASKEM/ Unidade Campinas - SP


Prof.ª Dr.ª Tatiane Luciano Balliano
PPGQB/IQB/ UFAL


Prof.ª Dr.ª Rusiene Monteiro de Almeida
PPGQB/IQB/UFAL

*Dedico este trabalho ao meu esposo
(Ciro) e aos meus filhos (Gabriel e Letícia),
pela paciência, compreensão e incentivos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

À Deus, por me acompanhar e me dar forças em todos os momentos deste trabalho;

Ao meu esposo, Ciro, pelo carinho e incentivo e aos meus filhos Gabriel e Letícia que fazem tudo valer a pena.

Aos meus queridos pais, Valdísia Santos de Melo e José Alves de Melo, pelo carinho, motivação e princípios ensinados;

Aos meus irmãos, Aline, Ays Lane e Paulo por estarem sempre presentes nos momentos de descontração e alegrias;

À Professora Adriana Santos Ribeiro pela orientação, amizade, confiança, paciência e pelas oportunidades proporcionadas, e à Professora Fabiane Caxico pela Co-orientação.

Aos meus companheiros de laboratório que juntos comigo tornaram possível este trabalho: Victor, Daniel e Marcelo, sou muito grata pela ajuda de vocês;

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Eletroquímica, em especial as do grupo Polímeros: Rosanny Cristina e Gabriela Corti, pelas trocas de conhecimentos, experiências, ajuda e paciência; e a Ana Júlia pelos instrumentos compartilhados;

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do Instituto de Química e Biotecnologia;

Aos colegas do Instituto Federal de Alagoas: Sheila Macedo, Patrícia Cunha e Ana Paula Praxedes, pela amizade e por me ouvir quando precisei de um ombro amigo;

À Central Analítica do Instituto de Química e Biotecnologias da Universidade Federal de Alagoas, pelas análises químicas realizadas;

À Central Analítica do departamento de química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE pela Microscopia de Varredura;

Ao Laboratório de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, pela medida de espessura;

Ao Laboratório de Estruturas e Materiais do Núcleo de Pesquisa Tecnológicas da Universidade Federal de Alagoas, pelas análises mecânicas realizadas;

À Gestão do IFAL-MD pela compreensão nos momentos de ausência para dedicação a este trabalho.

À Braskem S.A. Pelas nanoargilas cedidas e ao CNPq pelo apoio financeiro.

A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original.

(Albert Einstein)

RESUMO

Neste trabalho foram preparados nanocompósitos baseados em quitosana ou carboximetilcelulose e diferentes tipos de argilas usando polietileno glicol (PEG) como plastificante. As amostras obtidas foram caracterizadas através de espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), análises Térmicas (TGA/DTG/DSC), e através de técnicas de análise de tensão e deformação com o objetivo de avaliar as interações entre os biopolímeros, o plastificante e as argilas. Através da análise dos espectros de DRX, foi observado que os nanocompósitos produzidos apresentaram estrutura intercalada. Os resultados obtidos através das técnicas de TGA/DTG/DSC mostraram que houve uma diminuição na estabilidade térmica e na temperatura de transição vítrea do material produzido. Os nanocompósitos obtidos a partir dos biopolímeros/Bentonita sódica com 5 % de PEG apresentaram melhores propriedades mecânicas do que os biopolímeros puros, devido a intercalação dos mesmos nas lamelas da argila.

Palavras-chave: Argila organofílica. Quitosana. Carboximetilcelulose. Filmes de nanocompósitos. Biopolímero

ABSTRACT

In this work nanocomposites based on chitosan or carboxymethylcellulose, and different kinds of clays were prepared using polyethyleneglycol (PEG) as plasticizer. The samples obtained were characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction, Thermal Analysis (TGA/DTG/DSC) and by mechanical characterization with the aim of investigate the interactions between chitosan and clay. From the analysis of the XRD spectrum, it was observed that the so produced nanocomposites presented an intercalated structure. The results obtained from TGA / DTG / DSC techniques showed that a reduction in the thermal stability and glass transition of the produced material occurred. The nanocomposites obtained from biopolymer/sodium bentonite (QuiBen) with PEG 5 % showed better mechanical properties in comparison to the pristine biopolymers due to the enhancement of their intercalation into the silicate galleries.

Keywords: Organophilic clay. Chitosan. Carboxymethylcellulose. Nanocomposite films. Biopolymer

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Geometria típica de uma nanopartícula.....	19
Figura 2 -	Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias.....	20
Figura 3 -	Estrutura da montmorilonita.....	21
Figura 4 -	Síntese de uma argila organofílica a partir da bentonita sódica.....	22
Figura 5 -	Estruturas dos nanocompósitos.....	24
Figura 6 -	Comportamento tensão versus deformação de polímeros (a) frágeis, (b) dúcteis e (c) elastômeros (borrachas).....	32
Figura 7 -	Estrutura química da Celulose.....	35
Figura 8 -	Estrutura química da quitosana.....	35
Figura 9 -	Representação da Cadeia de CMC na forma de sal de sódio.	36
Figura 10 -	Estrutura do PEG.....	39
Figura 11 -	Divisão da amostra para medida de espessura.....	45
Figura 12 -	Dimensões da amostra para caracterização mecânica.....	45
Figura 13 -	Cátions intercalados nas lamelas das argilas a) I24 e b) 30B.....	47
Figura 14 -	Espectros de FTIR referente aos materiais: a)PEG, b) Ben e c) I24.....	49
Figura 15 -	Espectros de FTIR das amostras de a) Qui, b) QuiI24 e c) QuiBen.....	50
Figura 16 -	Espectros de FTIR das amostras de a) CMC, b) CMCBen e c) CMCI24.....	51
Figura 17 -	Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras de a) Ben, b) I24, c) PEG, d) Qui, e) QuiBen, f) QuiI24.....	55
Figura 18 -	TGA (a) e DTG (b) - das amostras de: a) Ben, b) I24, c) PEG, d) CMC, e) CMCBen, f) CMCI24.....	56
Figura 19 -	DSC das amostras de: a) Qui., b) QuiI24 e c) QuiBen.....	57
Figura 20 -	DSC das amostras de: a) CMC b) CMCI24 e c) CMCBen....	58
Figura 21 -	DRX das amostras de a) QuiI24, b) I24, c) QuiBen e d) Ben.....	60

Figura 22 -	DRX das amostras de a) CMCI24, b) I24, c) CMCBen e d) Ben.....	61
Figura 23 -	Curvas de Tensão / Deformação: a) Qui, b) QuiI24 e c) QuiBen.....	69
Figura 24 -	Curvas de Tensão / Deformação: a) CMCBen, b) CMC e c) CMCI24.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características das argilas.....	42
Tabela 2 -	Grau de intumescimento das argilas em CH ₃ COOH.....	46
Tabela 3 -	Grau de intumescimento das argilas em água deionizada.....	47
Tabela 4 -	Temperatura relacionada a perda de massa obtidas a partir das análises termogravimétricas durante a degradação térmica da quitosana e de seus nanocompósitos em fluxo de N ₂	55
Tabela 5 -	Temperatura relacionada a perda de massa obtidas a partir das análises termogravimétricas durante a degradação térmica da CMC e de seus nanocompósitos em fluxo de N ₂ .	56
Tabela 6 -	Espessura dos filmes de Qui, QuiI24 e QuiBen.....	63
Tabela 7 -	Espessura dos filmes de CMC, CMCI24 e CMCBen.....	64
Tabela 8 -	Aplicação do teste de Student: Qui, QuiI24 e QuiBen.....	66
Tabela 9 -	Propriedades mecânicas das amostras de Qui, QuiI24 e QuiBen.....	67
Tabela 10 -	Aplicação do teste de Student: CMC, CMCI24 e CMCBen.	67
Tabela 11 -	Propriedades mecânicas das amostras de CMC, CMCI24 e CMCBen.....	67

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 -	Lei de Bragg.....	26
Equação 2 -	Cálculo da variância.....	29
Equação 3 -	Desvio padrão.....	29
Equação 4 -	Coefficiente de variação.....	29
Equação 5 -	Teste de Student.....	30
Equação 6 -	Número de graus de liberdade.....	31

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM -	American Society for Testing and Materials
Ben -	Bentonita sódica
CMC -	Carboximetilcelulose
CMCBen -	CMC / Ben / polietileno glicol
CMCI24 -	CMC / I24 / polietileno glicol
CV -	Coefficiente de variação
DTA -	Derivada da análise térmica diferencial
DTG -	Termogravimetria derivada
DRX -	Difração de Raio X
DSC -	Calorimetria exploratória diferencial
EUA -	Estados Unidos da América
FTIR -	Fourier Transform InfraRed ou Infravermelho por Transformada de Fourier
GCAR	Grupo de Catálise e Radioatividade Química
I24 -	Nanomer I24
IV -	Infra vermelho
MM -	Massa molar
MMT -	Montmorilonita
OMMT -	Montmorilonita organicamente modificada
PE -	Poliestireno
PET -	Polietileno Tereftalato
PEG -	Polietileno glicol
PLA -	Polilactido
PP -	Polipropileno
PVC -	Policloreto de Vinila
Qui -	Quitosana
QuiI24 -	Quitosana / I24 / polietileno glicol
QuiBen -	Quitosana / Ben / polietileno glicol
TGA -	Análise termogravimétrica
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
30B -	Cloisite® 30B

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Nanocompósitos poliméricos.....	17
1.2	Carga inorgânica utilizada em nanocompósitos poliméricos: argilas hidrofílicas e organofílicas.....	18
1.3	Produção e caracterização de nanocompósitos poliméricos.....	24
1.4	Biopolímeros: Quitosana e Carboximetilcelulose.....	45
2	OBJETIVOS	54
2.1	Geral.....	54
2.2	Específicos.....	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	Equipamentos e materiais utilizados.....	55
3.2	Intumescimento de argilas e preparação dos nanocompósitos.....	56
3.3	Caracterização dos nanocompósitos.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	Medidas de intumescimento das argilas.....	61
4.2	Espectroscopia de Infravermelho – FTIR.....	63
4.3	Estabilidade Térmica.....	66
4.4	Difração de Raio X.....	74
4.5	Propriedades Físicas e Mecânicas: Espessura, Tensão <i>versus</i> Deformação.....	77
5	CONCLUSÕES	84
	PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA	85
	PERSPECTIVAS	86
	REFERENCIAS	87

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com as embalagens está se tornando de grande relevância na indústria dos alimentos, avanços em termos de funcionalidade e sustentabilidade estão ganhando cada vez mais atenção e conseqüentemente envolvendo diversas pesquisas ao nível de matérias primas como, por exemplo, o beneficiamento de materiais reciclados e uso de recursos renováveis, sendo essas as principais estratégias em direção à redução das emissões de CO₂ na atmosfera e da dependência de recursos à base de combustíveis fósseis (PEELMAN et al., 2013).

Dentre os materiais produzidos a base de combustíveis fósseis, aqueles beneficiados a base polímeros sintéticos como os termoplásticos merecem destaque em se tratando de degradação ambiental. De acordo com Canevarolo (2006) apresentam-se como termoplásticos a classe de plásticos que possui capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão, como por exemplo, o Polietileno, o Poliestireno e a Poliamida.

A indústria dos polímeros apresenta relevante posição na economia mundial, conforme Herais (2003) essa indústria produz anualmente em torno de 4 milhões de toneladas de materiais e é responsável pelo abastecimento total do mercado brasileiro de commodities poliméricas. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico, o consumo de plástico chegou a R\$ 59 bilhões em 2012, representando um crescimento de 8,5% em relação aos R\$54,4 bilhões somados no ano anterior, para a fabricação de embalagens (ABIPLAST, 2012). Suas vendas correspondem a cerca de 1,5% do PIB do Brasil. Considerando-se a cadeia petroquímica como um todo, englobando produtores de insumos, de polímeros e os transformadores, isto é, primeira, segunda e terceira gerações da cadeia, pode-se dizer que ela emprega cerca de 200 mil pessoas. Essa cadeia é formada por cerca de 6 mil empresas, que variam de grande porte: produtoras de insumos e de polímeros, a empresas de médio, pequeno e micro porte: transformadores de polímeros (HEMAIS, 2003).

Assim sendo, vê-se que este material é de extrema importância, para a economia brasileira, porém existe a necessidade de buscar alternativas que possam reduzir os impactos ambientais oriundos da fabricação e uso dos produtos beneficiados.

A utilização de biopolímeros como matéria prima na confecção de embalagens torna-se uma estratégia interessante, devido a apresentarem características de decomposição em diversos níveis, contribuindo para redução tanto do uso de matérias primas não renováveis,

como dos resíduos gerados pelas embalagens a base de polímeros oriundos de combustíveis fósseis (PEELMAN et al., 2013).

Porém, apesar da utilização de biopolímeros como base para fabricação de embalagens se mostrar bastante promissora, estudos apontam que tal material apresenta grandes limitações, especialmente em relação a sua funcionalidade, restringindo desta forma seu campo de aplicação. Entre as principais preocupações relatadas a aplicação de biopolímeros em embalagens, nos chama atenção os fatores relacionados à baixa resistência mecânica e instabilidade térmica. Desta forma, desenvolver tecnologias que possibilitem a confecção de embalagens à base de biopolímeros com propriedades físico-químicas melhoradas mostra-se fundamental (PEELMAN et al., 2013).

Dentre as tecnologias em foco, vê-se os nanocompósitos poliméricos em relevância, visto que os mesmo apresentam características singulares quando comparados com os compósitos convencionais.

1.1. Nanocompósitos poliméricos

A introdução de cargas inorgânicas a uma matriz polimérica pode produzir materiais com diferentes propriedades físicas e capazes de atender a aplicações tecnológicas que apenas o polímero não seria capaz. Geralmente, estas cargas inorgânicas de dimensões mili e micrométricas são capazes de melhorar uma série de propriedades físicas do polímero como: tenacidade, dureza e estabilidade térmica (BRAGANÇA, 2008), tais materiais são conhecidos como compósitos poliméricos, visto que constituem uma composição de dois ou mais materiais que juntos dão origem a um novo material com propriedades diferenciadas do produzido apenas com o polímero.

Em meados da década de 80, observou-se o despertar do interesse por uma classe de materiais com característica singular, devido ao seu potencial tecnológico, científico e sua gama de possibilidades de aplicações: os nanocompósitos (BEYER, 2002). Nanocompósitos poliméricos compõem uma classe de materiais constituídos por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico em uma matriz polimérica (PAIVA; MORALES, 2006).

A mudança na utilização de partículas mili e micrométricas para nanométricas proporcionou uma ampla melhoria e até o surgimento de novas propriedades físicas nestes materiais (BRAGANÇA, 2008). Algumas das mais importantes características estão

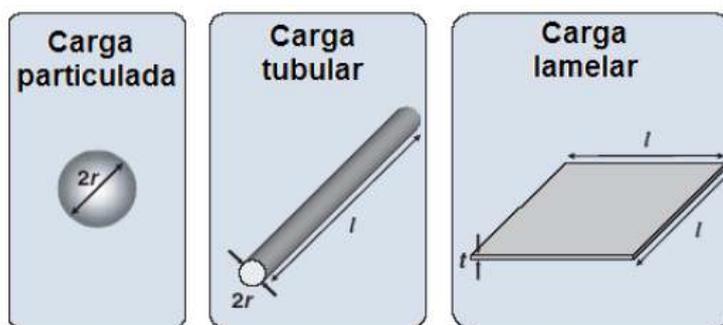
relacionadas às propriedades mecânicas (resistência à tração, compressão, flexão e fratura), propriedades de barreira (permeabilidade a gases, resistência a solventes) e outras, tais como condutividade iônica, estabilidade térmica, etc., (BEYER, 2009).

O elevado aumento das propriedades físicas nos nanocompósitos está, em suma, relacionado à grande área superficial por unidade de volume que possuem as nanopartículas e em decorrência disto, o elevado número de pontos disponíveis para interações que podem ocorrer entre elas e a matriz polimérica (PAIVA; MORALES, 2006).

Nanopartículas são partículas com pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica. Usualmente as nanopartículas utilizadas para a preparação de nanocompósitos apresentam uma geometria típica de uma carga particulada, como as nanopartículas de prata, ou de uma carga tubular, como os nanotubos de carbono ou com uma carga lamelar, como os silicatos lamelares (BRAGANÇA, 2008), (Figura 1).

Estas interações interfaciais variam de acordo com o tipo de polímero, do tipo de nanopartícula e do método de síntese utilizado (BRAGANÇA, 2008).

Figura 1 – Geometria típica de uma nanopartícula.



Fonte: Adaptado de BRAGANÇA, 2008

1.2. Carga inorgânica utilizada em nanocompósitos poliméricos: argilas hidrofílicas e organofílicas.

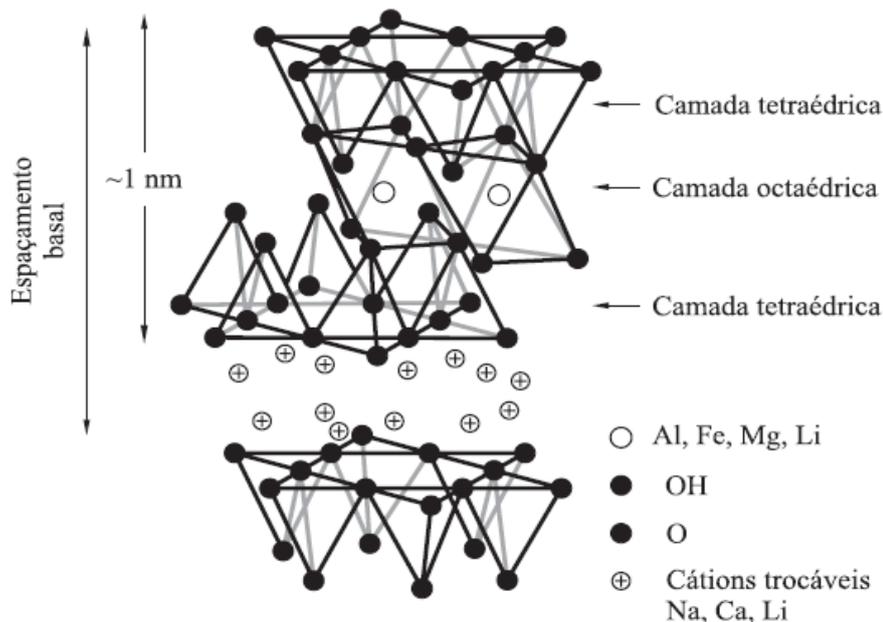
A fase inorgânica mais utilizada na produção de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita de origem natural, cuja razão de aspecto (relação entre as dimensões da partícula, comprimento *versus* largura) é bastante elevada, sendo esmectita o nome de um grupo de alumino-silicatos de sódio, magnésio, cálcio, ferro, potássio e lítio, que apresenta como principal argilomineral a montmorilonita. A rocha na qual as esmectitas são dominantes é chamada de bentonita (ARAÚJO et al., 2006).

Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%, a qual advém da argila descoberta no ano de 1898 por Knight em Fort Benton em Wyoming (EUA). É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008, p. 214).

Tais silicatos proporcionam excelente capacidade de delaminação aliada à alta resistência a solventes e estabilidade térmica, características cruciais aos processos de polimerização e de extrusão, fatores que levaram à sua popularização como carga para nanocompósitos com eficácia comprovada (PAIVA; MORALES, 2006).

Essas argilas pertencem ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1 e, conforme apresentado na Figura 2, são constituídas por camadas estruturais compostas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumina, que se mantêm unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas e exibem espessura que pode chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que podem variar de 300Å a vários microns (PAIVA; MORALES, 2006).

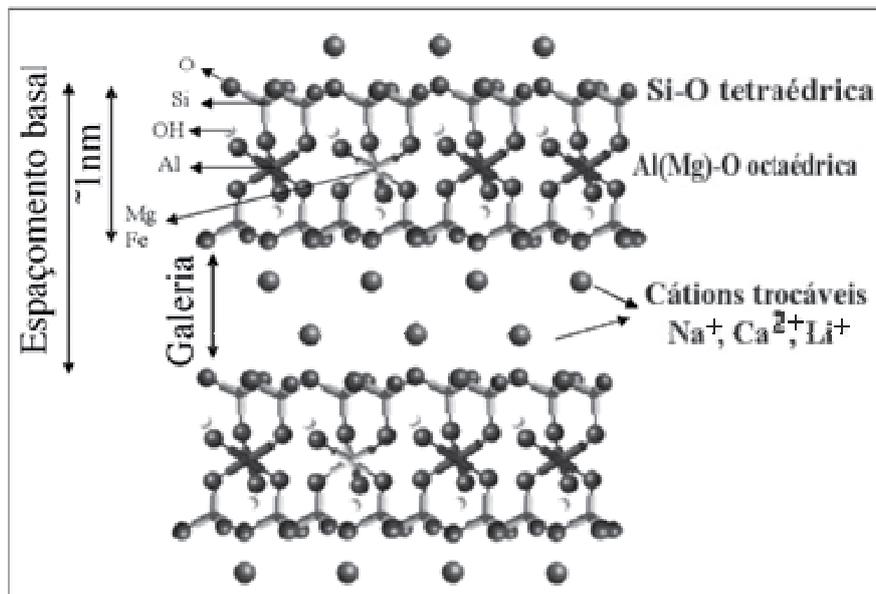
Figura 2 - Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com cátions sódio nas galerias.



As lamelas da montmorilonita exibem perfil irregular, são bem finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila na matriz polimérica) quando depositadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode aproximar-se até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micra, o que confere em uma alta razão de aspecto (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

O empilhamento dessas placas é conduzido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals e entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente, (Figura 3). Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Figura 3 - Estrutura da montmorilonita.



Fonte: Adaptado de PAIVA, MORALES e DIAZ, 2008

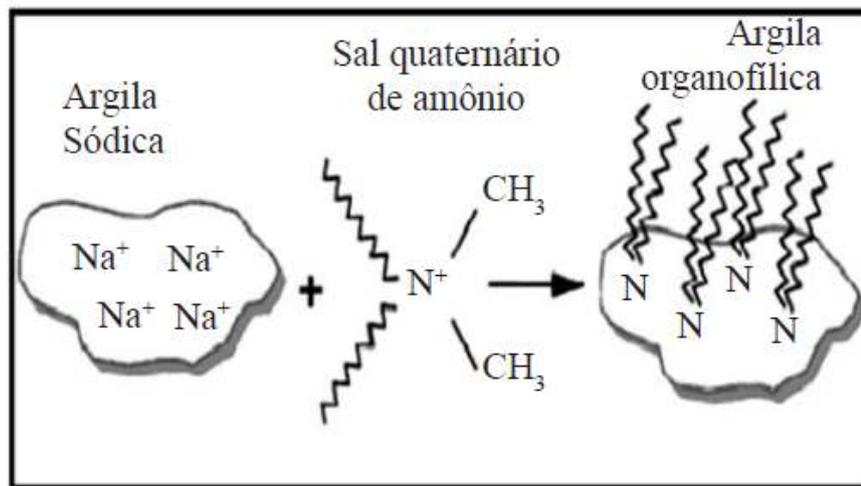
Entre os tipos habituais de bentonitas, vê-se a predominância da sódica, que apresenta Na^+ como cátion dominante no espaço interlamelar, e a cálcica, que possui uma maior concentração de Ca^{2+} como cátion intercalante (BARBOSA et al., 2006). A capacidade de intumescimento em água é propriedade das bentonitas sódicas, sendo que as bentonitas cálcicas expandem pouco ou não expandem em meio aquoso (VOSSSEN, 2009).

As bentonitas sódicas adsorvem água continuamente, inchando e aumentando seu volume. Esta adsorção contínua da água, aliada a agitação concomitante, pode provocar o desfolhamento (ou delaminação) das camadas. De outro lado as bentonitas cálcicas em meio aquoso adsorvem água até três camadas moleculares, a partir dali o inchamento é pequeno e as partículas se precipitam com facilidade (VOSSEN, 2009, p.06).

As argilas são usadas frequentemente para diversas aplicações como, por exemplo: fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração e cargas para polímeros. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a sua modificação superficial. A modificação superficial de argilas é uma abordagem que tem recebido grande atenção porque permite expandir os horizontes de aplicação das argilas, originando novos materiais e novas aplicações (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Argilas organofílicas são argilas modificadas que apresentam moléculas orgânicas intercaladas, entre as camadas estruturais. A introdução de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d_{001} da argila deixando-a hidrofóbica ou organofílica (LOPES et al., 2010), (Figura 4).

Figura 4 - Síntese de uma argila organofílica a partir da bentonita sódica.



Fonte: Adaptado de PAIVA, MORALES e DIAZ, 2008

Dentre as argilas lamelares, a montmorilonita (MMT) tem sido uma das mais utilizadas em nanocompósitos poliméricos, embora seu caráter hidrofílico dificulte sua dispersão em polímeros orgânicos. Assim, a MMT modificada com sais orgânicos de amônio quaternário tem sido utilizada pela troca dos cátions inorgânicos por cátions orgânicos,

obtendo-se uma argila organofílica, ou seja, montmorilonita organicamente modificada (OMMT) (FORTE; BRITO; JÚNIOR, 2009).

As argilas podem intumescer na presença de água ou não. As argilas esmectíticas ou bentoníticas que não intumescem em presença de água são normalmente policatiônicas ou predominantemente cálcicas. Aquelas que intumescem em água, possuem o sódio como cátion interlamelar predominante e apresentam a propriedade específica de aumentar até vinte vezes o volume da argila seca. Elas adsorvem água na forma de esferas de hidratação dos cátions Na^+ intercalados e são altamente hidrofílicas (ARAÚJO et al., 2006).

Em geral as argilas bentoníticas sódicas apresentam caráter hidrofílico. As argilas organofílicas são dispersáveis em meio orgânico, e, de modo análogo às bentonitas sódicas, adsorvem compostos orgânicos (LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008).

As argilas organofílicas têm sido obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nessas dispersões aquosas as partículas elementares ou lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas. Dessa forma, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da argila sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. Essa troca é importante não só para igualar a polaridade da superfície da argila com a polaridade do polímero, mas também para aumentar as distâncias entre as camadas (ARAÚJO et al., 2006).

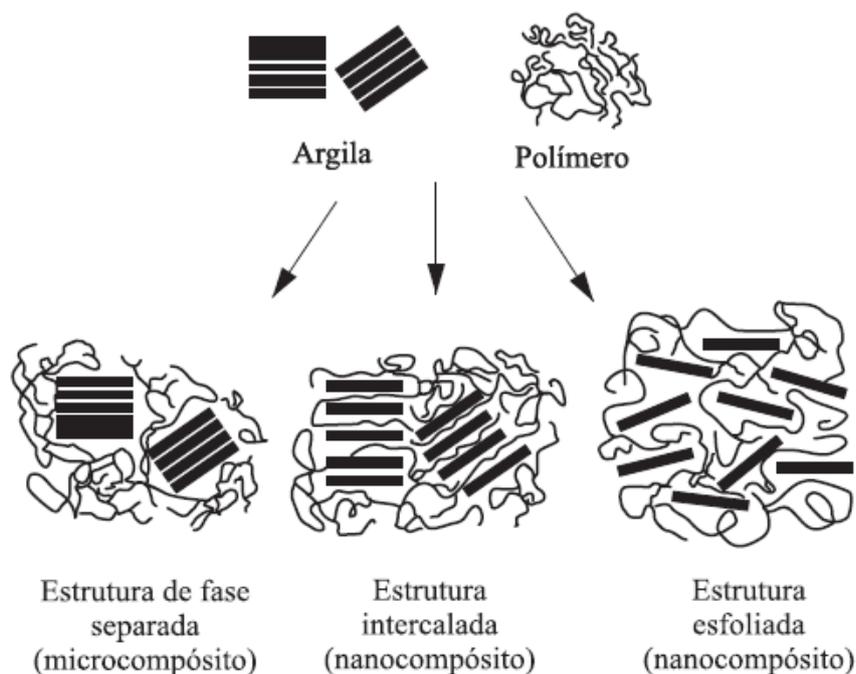
Os nanocompósitos polímero-silicatos em camada podem ser preparados usando argilominerais não modificadas, geralmente do tipo Montmorilonita (Bentonita) do grupo das esmectitas (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999; STOEFFLER; LAFLEUR; DENAULT, 2008), ou ainda a partir de argilominerais cuja superfície é modificada pela troca dos íons Na^+ presentes entre as lamelas do silicato, por cátions orgânicos, como por exemplo, sais quaternários de amônio (ANDERSON et al., 2010), originando um argilo mineral mais compatível com polímeros (MCGLASHAN; HALLEY, 2003; XU; REN; HANNA, 2006b). Além disso, a intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (NAKEGAWA; OGAWA, 2002).

1.3. Produção e caracterização de nanocompósitos poliméricos.

De acordo com a literatura, quando uma argila é dispersa em uma matriz polimérica, sua estrutura lamelar pode ser impactada de modo a formar três estruturas principais (BEYER, 2002; KRISHNAMOORTI; YUREKLI, 2001; LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999), conforme mostrado na Figura 5:

- Estrutura de fase separada: As cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila induzindo à aquisição de uma estrutura de propriedades análogas às de um compósito convencional;
- Estrutura intercalada: Podem-se observar as cadeias poliméricas intercaladas entre as camadas de argila, constituindo uma estrutura de multicamada bem ordenada, o que oferece características superiores a de um compósito convencional;
- Estrutura esfoliada: A nanoargila é completamente e uniformemente dispersa na matriz polimérica, elevando ao máximos as interações polímero-argila, tendo como resultado melhorias singulares em todas as propriedades.

Figura 5 - Estruturas dos nanocompósitos.



A obtenção de nanocompósitos poliméricos pode ser realizada através de três diferentes processos (CARVALHO, 2006):

- Polimerização “in situ”: consiste em intumescer a argila em uma solução de monômero, fazendo com que a polimerização ocorra entre as camadas da argila, promovendo uma estrutura esfoliada. Para que ocorra a polimerização pode-se recorrer ao uso de calor por radiação, pela difusão de um iniciador ou agente de cura, ou por um iniciador orgânico.
- Intercalação em solução: a argila é intumescida em solvente e posteriormente dispersa em solução de polímero, permitindo que o polímero entre nas camadas da argila que estarão com distancia interlamelar aumentada. Desse método é possível adquirir um nanocompósito com estrutura esfoliada e/ou intercalada.
- Intercalação no estado fundido: consiste em fundir o polímero com a argila, ocasionando a penetração do polímero entre as camadas da argila, resultando em um nanocompósito intercalado ou esfoliado. Esse método não apresenta necessidade de solvente.

Após a preparação dos nanocompósitos vê-se de suma importância uma investigação detalhada de suas propriedades de forma a melhor entender o comportamento dos mesmos e avaliar como as nanocargas foram dispersas na matriz polimérica.

Apresentam-se na literatura uma variedade de técnicas utilizadas para caracterização de nanocompósitos, sendo as mais usais: Difração de raios x (DRX), Análise termogravimétrica (TGA / DTG), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Análise das Propriedades Físicas e Mecânicas (LAVORGNA et al., 2010; KHAN et al., 2012; KHUNAWATTANAKUL et al., 2010; WU; CHANG; MA, 2011).

a) Difração de raios x (DRX)

Considerada de grande importância no universo dos nanocompósitos, a difração de raios X (DRX) é uma técnica de alta tecnologia, não destrutiva, que tem como objetivo analisar uma larga escala de materiais, como por exemplos: líquidos, metais, minerais, polímeros, entre outros (BRUKER, 2014).

Em equipamentos analíticos, tanto de fluorescência quanto de difração, a geração de raios X ocorre através do bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, tais elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção do referido elétron (BAUMHARDT NETO, 2004).

Segundo Sasaki e Bleicher (2000), observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada na equação (1), (sendo θ é o ângulo de incidência).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \dots (1)$$

A equação (1) é denominada Lei de Bragg. Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaço interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração (BAUMHARDT NETO, 2004).

A referida técnica tem sido muito utilizada na caracterização de nanocompósitos poliméricos, visto que os seus resultados podem identificar uma estrutura esfoliada ou intercalada. Vários autores atribuem à identificação de uma estrutura intercalada ou esfoliada, principalmente, aos resultados da difração de raios X. É citado por Rodrigues e colaboradores (2012) que, em decorrência da formação do nanocompósito, haja um deslocamento do pico (2θ) presente na nanoargila para ângulos menores, ocasionado pelo aumento desse espaçamento entre as lamelas da argila, tal deslocamento pode indicar a formação de uma estrutura intercalada. A desordem causada na organização cristalina da argila, devido à entrada das cadeias poliméricas em sua estrutura, aumenta ainda mais este espaçamento, podendo levar à esfoliação das lamelas.

b) Análise termogravimétrica (TGA / DTG)

De acordo com Matos e Machado (2004), a termogravimetria apresenta-se como uma análise térmica na qual a variação de massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, possibilitando estabelecer 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. Os resultados de tal análise são apresentados através de uma curva TG.

Com o intuito de facilitar a interpretação da curva TG, pode-se aliar a mesma a geração da curva DTG (termogravimetria derivada). Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo (MATOS; MACHADO, 2004).

Observa-se na literatura que a técnica de caracterização TGA tem sido bastante usada para analisar a estabilidade térmica dos nanocompósitos poliméricos. É informado por vários autores que a referida técnica foi crucial na avaliação das etapas e temperatura de degradação após a formação dos nanocompósitos (LAVORGNA et al., 2010; WANG et al., 2005; TANG et al., 2009).

c) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A técnica DSC tem sido bastante utilizada no estudo de materiais poliméricos, especialmente no tocante a investigações relacionadas: a indicações de miscibilidades entre polímeros (HASSOUNA et al., 2011), variações na temperatura de transição vítrea (HASSOUNA et al., 2011; NUGRAHA; TIGHZERT; COPINET, 2005), análises morfológicas indicando o material como amorfo ou cristalino (HASSOUNA et al., 2011). Além disso, vê-se vários pesquisadores aliam os resultados apresentados nas curvas DSC aos resultados apresentados pelas curvas TG/DTG, buscando a coerência dos mesmos a cerca conclusões relacionadas à estabilidade térmica do material estudado (SANTOS et al., 2003; LI et al., 2002).

De acordo com Matos e Machado (2004), os eventos térmicos que geram modificações em curvas DSC podem ser, transições, transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem expõem variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica, e originam a formação de picos. Como exemplo de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de polímeros, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou decomposição), dessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa e outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém, sem variações

de entalpia. Assim, estas transições não geram picos nas curvas DSC, sendo apresentadas como um deslocamento da linha de base em forma de S. Um exemplo característico é a transição vítrea.

d) Espectroscopia no Infravermelho-FTIR

Segundo Coelho Filho (2002), a espectroscopia de infravermelho apresenta-se como o método mais sensível e versátil, para acompanhar as modificações químicas dos polímeros, seja do ponto de vista qualitativo quanto quantitativamente. Quando moléculas sofrem transições entre estados quânticos correspondentes a duas energias internas diferentes, obtém-se um espectro de emissão ou absorção. A diferença entre a energia interna ΔE entre os estados está relacionada à frequência da radiação emitida ou absorvida pela relação quântica $\Delta E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência. As frequências do IV na faixa do comprimento de onda de 1 a $50\mu\text{m}$ estão associadas com a vibração molecular e movimentos de vibração-rotação das moléculas.

É enfatizado por Coelho Filho (2002) que em polímeros, o espectro de absorção no IV é surpreendentemente simples, se considerarmos o grande número de átomos envolvidos. Esta simplicidade é resultante em primeiro lugar do fato que muitas das vibrações normais têm quase a mesma frequência e, portanto, aparecem no espectro com uma única banda de absorção. Na região de baixa frequência do espectro, as bandas vibracionais são mais características da molécula como um todo, e esta região é normalmente chamada região de impressão digital, uma vez que uma análise mais detalhada desta região permite a identificação do material analisado.

É relatado ainda pelo mesmo autor que uma das maiores dificuldades experimentais em se trabalhar com polímeros é a obtenção de amostras suficientemente finas. Os métodos mais comuns de preparação de amostras incluem, a moldagem por compressão, a dissolução do polímero em um solvente, tal como dissulfeto de carbono ou tetracloretileno, cujos espectros não possuem bandas de absorção intensas; preparação de filmes finos por “casting” ou outros métodos, além da mistura do pó de KBr para fornecer uma pastilha, ou ainda a dispersão do polímero em cristais de KBr.

Em suma, vê-se a referida técnica aplicada a diversos estudos científicos, em grande parte deles a análise é realizada através do estudo do deslocamento das bandas de absorção dos espectros das matrizes poliméricas em relação aos espectros dos nanocompósitos. Sendo

tal deslocamento o responsável por esclarecer as interações existentes entre as matrizes poliméricas e os nanocompósitos (LAVORGNA et al., 2010; WANG et al., 2005).

e) Propriedades Físicas e Mecânicas: Espessura, Tensão versus Deformação.

- Espessura

São observadas na literatura diversas metodologias para análise de dados, ao se tratar de medição de espessura, a maioria dos pesquisadores utiliza como método eficaz para avaliar a variabilidade dos dados medidos a associação destes a média dos valores encontrados.

No trabalho desenvolvido por Lopes e colaboradores (2005) é destacado que a variação existente na espessura de filmes plásticos flexíveis provoca alterações na qualidade do produto, como também variação do custo de fabricação, assim sendo, julga-se interessante utilizar de outras ferramentas além da média para analisar os dados medidos, de forma a melhor relacionar a variabilidade da espessura dos filmes confeccionados.

Dentre os procedimentos apresentados em relação à análise de variabilidade, além da média, os valores relativos à variância e ao desvio padrão merecem destaques, sendo usuais: o cálculo da variância, equação (2), e o desvio padrão, equação (3), para cálculo dos mesmos.

$$\sigma^2 = \frac{\sum(xi - \mu)^2}{n} \quad \dots(2)$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad \dots(3)$$

Além do cálculo da variância e do desvio padrão, vê-se a necessidade do uso do coeficiente de variação (CV) para cada composição, visto que o mesmo trata-se de uma medida eficaz para comparação da dispersão relativa dos materiais produzidos, equação (4).

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \times 100\% \quad \dots(4)$$

Segundo Mohallem e colaboradores (2008), o coeficiente de variação é uma medida de dispersão empregada para estimar a precisão de experimentos e representa o desvio-padrão expresso como porcentagem da média. Para Garcia (1989) considera-se quanto menor o CV, mais homogêneos são os dados.

Assim sendo, vê-se a necessidade de avaliar a espessura dos filmes através do cálculo da média, e analisar tal resultado em função do desvio padrão e do coeficiente de variação,

partindo do pressuposto que os filmes que apresentarem valores pequenos em termos de coeficiente de variação apresentam uma espessura uniforme e bem distribuída por toda a amostra.

Além de avaliar o coeficiente de variação para cada formulação específica, vê-se a necessidade de uso de uma metodologia eficaz para comparativos entre as espessuras médias das diferentes composições, assim sendo, julga-se necessário analisar a variância dos dados médios obtidos através do teste “t” de Student, de forma a buscar um maior respaldo para as conclusões relacionadas. O teste de Student, ou simplesmente teste “t” é o método mais utilizado para se avaliarem as diferenças entre as médias de dois grupos e mesmo é indicado para pesquisas que trabalhem com pequenas quantidades de amostras (LEVIN,1997).

De acordo com Levin (1997) é comum pesquisadores trabalhem com amostras que contêm pequeno número de dados. Do ponto de vista prático uma amostra pode ser considerada pequena se contiver, por exemplo, menos de 30 corpos de provas. Um pesquisador que esteja trabalhando com 5, 10 ou 20 corpos de provas pode ter dificuldades em relacionar seus resultados a uma curva normal. Essa característica na distribuição de suas variáveis pode ser compensada estatisticamente mediante ao uso de que se convencionou chamar de razão t, também conhecido como teste de Student. O teste de Student pode ser utilizado para traduzir uma diferença média amostral em unidades de erro padrão da diferença. A mesma pode ser obtida da seguinte forma: calcular a diferença entre as médias das amostras e dividi-la pelo erro padrão da diferença, conforme apresentado na equação (5).

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sigma_{dif}} \quad \dots(5)$$

O teste de Student precisa ser interpretado com referência a graus de liberdade, esses graus não só variam com o tamanho da amostra, mas, são responsáveis diretos pelo formato da distribuição amostral de diferenças à curva normal. Desta forma, aplicação prática do teste de Student inicia-se com cálculo do grau de liberdade, e quanto maior o número de graus, maior a aproximação da distribuição de diferenças à curva normal. Quando utilizamos o teste de Student para comparações de duas médias amostrais, o número de graus de liberdade pode ser calculado pela aplicação da fórmula descrita na equação (6), sendo N_1 o tamanho da primeira amostra e N_2 o tamanho da segunda amostra. Com o auxílio de uma tabela de valores de “t” (segundo o nível de significância e os graus de liberdade do resíduo) e do número calculado de graus de liberdade torna-se possível interpretar qualquer valor obtido na

aplicação do referido teste, e com isso aceitar ou não a hipótese relacionada a comparações entre resultados de médias experimentais (LEVIN,1997).

$$G1 = N_1 + N_2 - 2 \quad \dots(6)$$

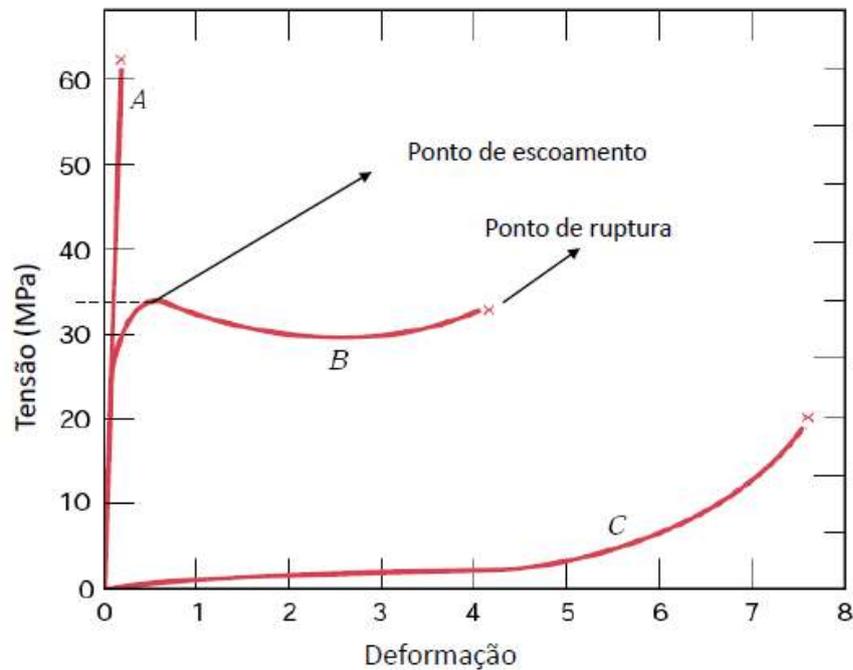
- Tensão *versus* deformação

Além da espessura, em termos de filmes poliméricos, outra característica peculiar trata-se da relação tensão *versus* deformação. De acordo com Canto e Pessan (2004) Valores de propriedades mecânicas, tais como resistência a tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânico dos vários polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação de polímero-base (reforços, cargas, aditivos, plastificantes), para especificações, etc. Em termos práticos, a análise das propriedades mecânicas destes materiais é uma das considerações essenciais a serem feitas no processo de seleção dos materiais poliméricos. Este valores de propriedades mecânicas são obtidos através de ensaios mecânicos padronizados, dentre os quais se destacam os ensaios de solitação mecânica sob tração, flexão e compressão.

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica sob tração, flexão e compressão são expostos como curvas do tipo tensão *versus* deformação. Os ensaios são realizados através da aplicação de uma solitação ao material sob condições controladas, geralmente deformação a velocidade constante, até a ruptura do material ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido. Durante o experimento, a carga ou tensão suportada pelo material e a deformação a ele imposta são registradas (CANTO; PESSAN, 2004).

A maioria dos pesquisadores analisa os resultados da curva tensão *versus* deformação de materiais poliméricos classificando o comportamento dos mesmos como frágeis, dúcteis ou elásticos, (Figura 6). Observando a Figura 6, vê-se na curva “A” representação de um material frágil, tal material apresenta apenas deformação elástica até atingir o seu ponto de ruptura. Observa-se na curva “B” o comportamento de material dúctil, onde são visualizadas as regiões que representam a deformação elástica e a deformação plástica até o ponto de ruptura. Já a curva “C” mostra um material com elevada deformação elástica, o que é frequentemente visualizado em elastômeros (CANTO; PESSAN, 2004).

Figura 6 - Comportamento tensão *versus* deformação de polímeros (a) frágeis, (b) dúcteis e (c) elastômeros (borrachas).



Fonte: CALLISTER, 1997

Polímeros com comportamento frágil não apresentam ponto de escoamento e, portanto, não deformam plasticamente. Polímeros com comportamento dúctil apresentam ponto de escoamento nítido e deforma-se plasticamente (CANTO; PESSAN, 2004).

Para Coelho Filho (2002), a forma e magnitude de uma curva tensão *versus* deformação de um polímero dependerá de sua composição, temperatura do teste, velocidade do ensaio, tratamento térmico, condições de processamento e estado de tensões impostas durante o teste. As propriedades mais usadas no ensaio de tração para descrever o comportamento de um polímero são resistência a tração, deformação até a ruptura e módulo de elasticidade ou módulo de Young.

Conhecido como módulo de elasticidade ou módulo de Young, o mesmo se apresenta como a relação entre a resistência a tração e a porcentagem de alongamento na região linear da curva tensão *versus* deformação, ou seja na região em que a resposta do corpo-de-prova ao alongamento é crescente e proporcional a deformação imposta (região elástica). Em termos práticos o módulo de elasticidade é um indicador da rigidez do filme sendo que, quanto maior o módulo, mais rígido é o material (OLIVEIRA et al., 1996).

Porém, segundo Canto e Pessan (2004), desde que a existência de um limite elástico em plásticos seja discutida, a aplicabilidade do termo “Módulo de Elasticidade” para descrever a rigidez de um plástico tem sido questionada. Na verdade, as propriedades de tensão *versus* deformação de materiais plásticos são dependentes de fatores como taxas de carregamento, temperatura, história térmica, etc. Entretanto, este valor será útil se sua natureza arbitrária de dependência com o tempo, temperatura e outros fatores são computados. Na prática, embora não deva ser utilizada como sinônimo de rigidez, o módulo de elasticidade é frequentemente associado com esta propriedade mecânica.

O mesmo autor enfatiza que as propriedades mecânicas de materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, especialmente devido aos requisitos e/ou exigências que os diversos polímeros existentes devem atender na maior parte de suas aplicações. As propriedades mecânicas são determinadas por testes padronizados e são especialmente úteis para propósitos de controle de qualidade e especificações. Os princípios fundamentais destes ensaios mecânicos estão descritos de forma detalhada em normas técnicas especializadas.

1.4. Biopolímeros: Quitosana e Carboximetilcelulose

Observa-se uma grande variedade de estudos relacionados a dispersão de nanoargilas em matrizes poliméricas, sendo utilizadas matrizes de diversos polímeros, entre eles: poliamida (AS'HABI et al., 2010; KAKIAGE; ANDO, 2010), polietileno e polipropileno (OLEWNIK; GARMAN; CZERWINSKI, 2010; SARAZIN et al., 2009), quitosana (KATTI; KATTI; DASH, 2008), entre outros.

Buscando aliar a tecnologia de preparação de nanocompósitos poliméricos a dimensão ambiental, acredita-se que investigar a viabilidade de produção de nanocompósitos a base de biopolímeros, buscando a formação de um material com propriedades diferenciadas do convencional seja relevante, no tocante a redução dos impactos ambientais oriundos do beneficiamento de materiais a base de combustíveis fósseis, como os polímeros sintéticos por exemplo.

De acordo com Rosa, Bruno e Calil (2001), os produtos produzidos com os polímeros sintéticos convencionais são considerados inertes ao ataque imediato de micro-organismos. Essa propriedade faz com que esses materiais apresentem um tempo longo de vida útil e, conseqüentemente, provocam sérios problemas ambientais visto que, após o seu descarte,

demoram em média 100 anos para se decomporem totalmente, aumentando assim a cada dia, a quantidade de lixo plástico descartado no meio ambiente.

Pode-se considerar o petróleo como uma das fontes principais de matéria-prima para os polímeros, porém com o aumento do seu preço devido aos conflitos geopolíticos no Oriente Médio (principal região produtora de petróleo) e com a grande preocupação da sociedade com os índices de poluição mundial, fez-se necessário o desenvolvimento de novos tipos de polímeros (BORSCHIVER; ALMEIDA; ROITMAN, 2008).

Os biopolímeros usualmente são materiais biodegradáveis, onde tal degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como: fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂, CH₄, componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela “American Standard for Testing and Methods” (ASTM D833-12). Ou de outro modo, são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Dentre os biopolímeros que podem ser utilizados para preparar nanocompósitos baseados em silicatos lamelares, tais como amido (AVELLA et al., 2005), alginato (TAPIA et al., 2008), xiloglucano, (KOCHUMALAYIL et al., 2013) e poli(ácido láctico), (TSIMPLIARAKI et al., 2011) a quitosana vem sendo bastante investigada (XU et al., 2006a ; CASARIEGO et al., 2009; KATTI; KATTI; DASH, 2008) por ser um biopolímero natural encontrado em exoesqueletos de crustáceos, que se dissolve facilmente em ácidos orgânicos diluídos e que tem capacidade de formar filmes, fibras ou géis.

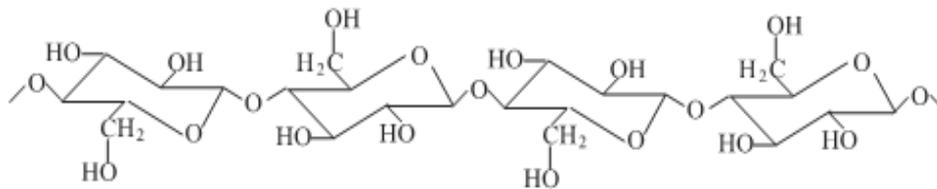
A síntese de polímeros naturais envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos. Entre estes, podem-se citar os polissacarídeos, sendo os de principais interesses comerciais a celulose e o amido, havendo uma atenção especial aos carboidratos mais complexos como quitosanas, quitinas e xantanas (CHANDRA; RUSTGI, 1998) e a carboximetilcelulose - CMC - (polímero natural, éter de celulose, que possui a estrutura baseada no polímero de $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glucopiranosose da celulose) (OLIVEIRA et al., 2006b).

Analisando-se as estruturas de parte destes polímeros, percebe-se que são formadas por unidades básicas de glicose, ligadas como anéis de grupos acetais (aldeído e álcool) e,

portanto, com grande quantidade de grupos hidroxilas (alta hidrofiliçidade) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

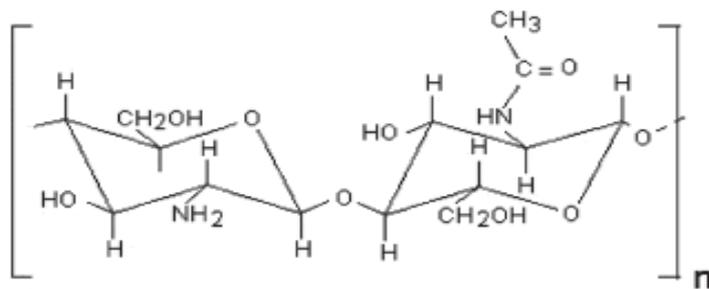
A celulose apresenta-se como um polissacarídeo formado de unidades de glicose (Figura 7), presente em madeira, papel e algodão. Os outros polissacarídeos têm estrutura semelhante à da celulose como, por exemplo: quitina, quitosana e xantana. A quitina é uma molécula complexa encontrada nos crustáceos: caranguejos, siris, lagostas, camarões, também existente em insetos, fungos, cogumelos e minhocas. A quitosana (Figura 8) é um polímero derivado da quitina, muito utilizado em aplicações médicas. A xantana é um polímero comercial hidrofílico, muito utilizado como espessante e estabilizante, em cosméticos e alimentos e como cápsulas de liberação controlada de drogas (VENDRUSCOLO et al., 2005; SANTOS et al., 2005).

Figura 7 - Estrutura química da Celulose.



Fonte: FRANCHETTI e MARCONATO, 2006.

Figura 8 - Estrutura química da quitosana.

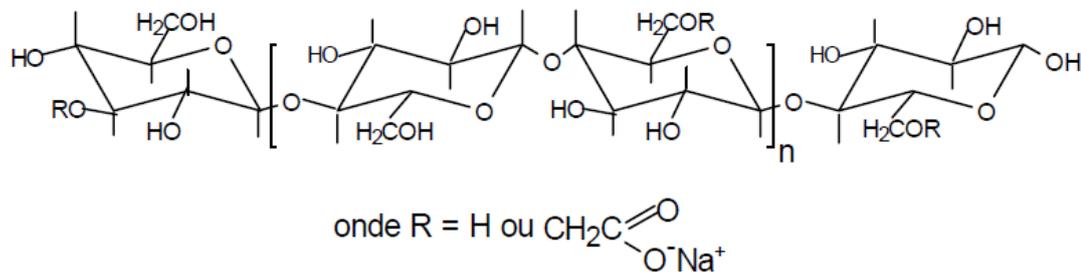


Fonte: VENDRUSCOLO et al., 2005

Estes polímeros (quitosana e carboximetilcelulose) são degradados na natureza por fungos, que podem secretar enzimas, que catalisam reações de oxidação da celulose e do amido. A carboximetilcelulose (CMC) corresponde a um polímero derivado da celulose (insolúvel em água), assim sendo, para romper esta barreira e se tornar solúvel, a celulose é modificada com a introdução do carboximetil sendo a mesma modificada para Carboximetilcelulose (VENDRUSCOLO et al., 2005; SANTOS et al., 2005), (Figura 9).

A CMC é formada pela reação do sal de sódio do ácido monocloroacético ($\text{ClCH}_2\text{COONa}$) com celulose. A substituição ocorre geralmente no grupo ($-\text{CH}_2\text{OH}$) da celulose para formar um polieletrólito solúvel. O efeito da temperatura na viscosidade da CMC é reversível tornando seu campo de aplicação amplo, podendo ser utilizado tanto na forma de filmes quanto na forma de gel, ou hidrogel (após reação de reticulação com cátions bi- e trivalentes) (OLIVEIRA et al., 2006a).

Figura 9 - Representação da Cadeia de CMC na forma de sal de sódio.



Fonte: MACHADO, 2000

Por sua alta capacidade na formação de filmes, a CMC tem despertado grande interesse do meio científico nas últimas décadas, tendo em vista a necessidade de substituir polímeros sintéticos como os derivados do petróleo. Filmes desenvolvidos a partir de polissacarídeos constituem-se em excelentes barreiras ao oxigênio devido ao empacotamento das moléculas, formando uma rede estrutural ordenada através de ligações de hidrogênio (YANG; PAULSON, 2000).

Atualmente observa-se uma diversidade de estudos científicos focando a aplicação da CMC e da quitosana em produtos com características similares ou superiores aos produzidos com polímeros sintéticos (VENDRUSCOLO et al., 2005; SANTOS et al., 2005).

Foi estudado por Tang e colaboradores (2009) a preparação e propriedades de nanocompósitos de quitosana com nanopartículas (plaquetas de argila bidimensional (2D) e unidimensional (1D), nanotubos de carbono) de diferentes dimensões, apresentam excelentes resultados relacionados à melhoria na estabilidade térmica, mecânica e de barreira. O mesmo enfatiza que os nanocompósitos poliméricos produzidos conferem um bom exemplo de preparação de um material de alto desempenho utilizando nanopartículas de diferentes dimensões, sendo estes com potencial aplicação para o campo de substitutos de plástico e medicina.

No trabalho com quitosana e silicatos de alumínio-magnésio desenvolvido por Khunawattanakul e colaboradores (2010) foram obtidos filmes mais flexíveis e com menor potencial de absorção de água, tendo o mesmo grande potencial para aplicação no setor farmacêutico. Kariman, Salmawi e Ibrahim (2011) Prepararam hidrogéis com uma mistura de carboximetilcelulose e diferentes concentrações de argilas montmorilonita, tendo como principal resultado produção hidrogéis superabsorventes e mais resistentes a água, indicado para aplicação na indústria de produtos de cuidados pessoais.

De acordo com Peelman e colaboradores (2013), a quitosana se apresenta como matéria prima promissora para fabricação de embalagens devido a apresentar atividade antimicrobiana e antifúngica. Hosokawa e colaboradores (1990) afirmaram que a quitosana apresenta baixa permeabilidade ao oxigênio e ao gás carbônico e pode formar uma cobertura semipermeável, a qual pode modificar a atmosfera interna, retardando o amadurecimento e diminuindo as taxas de transpiração de frutas e hortaliças. Tais fatores relatados apresentam-se como promissores na aplicação deste biopolímero em embalagens tanto na indústria farmacêutica como na indústria de alimentos.

Todavia, vê-se na literatura uma pequena quantidade de estudos focando a utilização dos biopolímeros como matrizes para nanocompósitos poliméricos, com ênfase na produção de filmes para embalagens. Estudos recentes mostraram que a incorporações do antioxidante e plastificante timol e da nanoargila Dellite[®] 43B na matriz do PLA proporcionaram a produção de filmes com propriedades mecânicas melhoradas, e sem alterações significativas em relação à estabilidade térmica, sendo o mesmo considerado como material promissor a ser utilizado como embalagem antioxidante no setor de alimentos (RAMOS et al., 2014). A dispersão de nanoargilas montmorilonita na matriz do amido buscando a produção de filmes para embalagens proporcionou a obtenção de um material como maior resistência à tração, sendo verificada a viabilidade de sua utilização como embalagens para alimentos (AVELLA et al., 2005).

Vê-se poucos estudos relacionados na literatura em relação à produção de nanocompósitos a base de quitosana e carboximetilcelulose com ênfase para aplicação como filmes no setor de embalagens de acondicionamento de alimentos, sendo trabalho desenvolvido por Kasirga, Oral e Caner (2012) com foco na preparação e caracterização de filmes a base de quitosana e argila montmorilonita K10, tendo como resultado um material

com maior resistência a tração, maior estabilidade térmica, porém, mais rígido e menos elástico, um dos únicos estudos encontrados.

Além disso, é relatado por vários pesquisadores que a aplicação tanto de quitosana como carboximetilcelulose como matéria prima para biofilmes resulta em materiais com baixa resistência mecânica e pouca flexibilidade apresentando comportamentos característicos de materiais frágeis e quebradiços, com baixo alongamento na ruptura (CARVALHO, 2006; FLAMINGO, 2012; OLIVEIRA et al., 2006a).

Assim sendo, acredita-se que investigar alternativas que possam produzir filmes poliméricos baseados nos biopolímeros em questão de forma a proporcionar uma maior resistência à tração e uma maior elasticidade, seja crucial para promover a aplicação do mesmo ao setor de embalagens de acondicionamento de alimentos.

Além disso, de acordo com a literatura, o emprego de polímeros biodegradáveis naturais ou sintéticos no mercado ainda não é significativo, mas deverá ser mais expressivo em futuro próximo, uma vez que estes polímeros geram resíduos cuja degradabilidade é de curta duração, em relação aos plásticos sintéticos (PET, PE, PP, PVC) e tem crescido a pesquisa a respeito da aplicação tecnológica e da duração de seus resíduos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Desta forma, pode-se dizer que estudos em tecnologias que venham promover a produção de filmes tanto a base de quitosana como de carboximetilcelulose com propriedades físico-químicas melhoradas tornam-se necessárias tendo em vista a possibilidade de seu beneficiamento como material de uso no setor de embalagens.

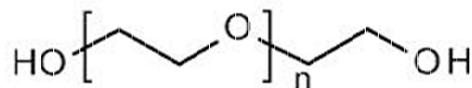
1.5. Uso de plastificantes em nanocompósitos poliméricos

Visando potencializar as propriedades do nanocompósitos poliméricos, verifica-se que alguns pesquisadores fazem uso de plastificantes. Um dos principais objetivos da introdução de plastificantes como aditivos em nanocompósitos polímeros se justifica em função do mesmo facilitar a locomoção das cadeias poliméricas nas lamelas da argila, assim sendo, promover uma maior facilidade de intercalação e/ou esfoliação de suas lamelas, além disso, Nascimento, Timóteo e Rabello (2013) informam que um dos principais indicadores da ação de plastificante trata-se da redução no módulo elástico e aumento no índice de fluidez. Yalcin e Kakmak (2004) citam que a introdução de plastificantes reduz a viscosidade do fundido, e consequentemente, as temperaturas de processo e a degradação térmica.

Lavorgna e colaboradores (2010) investigaram nanocompósitos à base de quitosana com diferentes cargas de montmorilonita de sódio, com e sem glicerol como plastificante. O mesmo relata que os nanocompósitos obtidos com a adição de glicerol apresentaram melhores propriedades mecânicas que o produzido sem a adição do plastificante. Gui e colaboradores (2012) utilizaram polietilenoglicol como agente plastificante ao estudar blendas de polietilenoglicol / polilactido (PLA), o mesmo enfatiza que o polietilenoglicol é um excelente agente plastificante e pode aumentar significativamente o alongamento na ruptura de PLA.

O polietilenoglicol (Figura 10) é o polímero formado a partir do etileno glicol, também chamado na sua forma abreviada PEG. É um composto de grande importância para as áreas biomédicas e de biomateriais. É produzido mundialmente em grandes quantidades e com massas molares variando de poucas centenas a milhares de dalttons. A designação PEG (Polietilenoglicol) é usada para compostos de baixa massa molar (abaixo $20.000 \text{ g mol}^{-1}$) (OSHIMA, 2008).

Figura 10 - Estrutura do PEG.



Fonte: Autor, 2014.

Por serem compostos biodegradáveis e atóxicos, a descarga de PEG não é problemática para o meio ambiente. O PEG possui uma variedade de propriedades pertinentes para aplicações biomédicas, sendo elas: insolubilidade em água a elevadas temperaturas, formação de complexos com cátions metálicos, alta mobilidade com grande poder de volume excluído em água, agente precipitante de proteínas e ácidos nucleicos. Tais propriedades conferem ampla utilização (agente emulsificante, umectante, lubrificante, plastificante e detergente) em diversos setores (alimentício, farmacêutico, médico, odontológico, cosmético, têxtil, industrial, entre outros), (OSHIMA, 2008).

Segundo Lavorgna e colaboradores (2010) uma variedade de estratégias têm sido exploradas para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de embalagens baseados em biopolímeros como a quitosana, incluindo a adição de plastificantes (SRINIVASA; RAMESH; THARANATHAN, 2007), a preparação de misturas que utilizam outros polímeros biodegradáveis (CORRELO et al , 2005), além da preparação de nanocompósitos (RAY; BOUSMINA , 2005).

Como a quitosana e a carboximetilcelulose formam filmes quebradiços e com baixa resistência mecânica, a adição de um plastificante é importante no sentido de melhorar suas propriedades mecânicas e permitir a sua utilização como filme para embalagens. De acordo com Suyatma, Tighzert e Copinet (2005), que investigaram o efeito dos plastificantes glicerol, etilenoglicol, polietilenoglicol e propilenoglicol nas propriedades mecânicas e de superfície de filmes de quitosana, o uso de plastificante melhora a ductilidade da quitosana. Foi reportado também que glicerol e polietilenoglicol foram os plastificantes que fornecerem os melhores resultados em relação à eficiência de plastificação e estabilidade à estocagem dos filmes de quitosana. Entretanto, Rodríguez-Núñez e colaboradores (2014), observaram que os filmes de quitosana preparados usando glicerol como agente plastificante apresentam coloração amarelada quando comparados aos filmes de quitosana, o que pode comprometer a qualidade estética dos filmes em relação à sua aplicação como embalagem.

Apesar de um grande número de trabalhos relacionados à preparação e à utilização de filmes de nanocompósitos de quitosana e carboximetilcelulose, com argilominerais serem citados na literatura, há poucos dados reportados descrevendo o efeito combinado de ambos: argilominerais e plastificantes no comportamento destes filmes. Sendo o estudado por Lavorgna e colaboradores (2010), sobre os efeitos combinado de nanoargilas e glicerol nas propriedades de filmes de quitosana, obtendo um material com melhores propriedades térmicas, mecânicas e de barreiras, podendo se aplicado como substituto do plástico, o único trabalho relacionado.

Diante desse contexto, neste trabalho apresenta-se uma proposta de preparação de filmes de nanocompósitos de quitosana e carboximetilcelulose com diferentes argilas, utilizando polietilenoglicol como plastificante, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas destes materiais.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar os efeitos combinados de argilominerais e polietileno glicol no comportamento de filmes de quitosana e carboximetilcelulose, visando à formação de nanocompósitos poliméricos com características físico-químicas superiores aos filmes confeccionados apenas com os biopolímeros.

2.2 Específicos

- Realizar teste de intumescimento nos argilos minerais visando à viabilidade do emprego dos mesmos na produção dos nanocompósitos;
- Preparar filmes com os argilominerais passíveis de intumescimento nos solventes utilizados, juntamente com a adição de polietileno glicol como plastificante e os biopolímeros: quitosana e carboximetilcelulose;
- Caracterizar os filmes produzidos através de técnicas usuais de caracterização de materiais;
- Avaliar através dos resultados obtidos uma aplicação para os filmes confeccionados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos e materiais utilizados

Para realização deste trabalho utilizou-se os seguintes materiais: carboximetilcelulose, Sal sódico, Mw ~250,000 adquirido da Sigma-Aldrich. Quitosana, grau de desacetilação de 70 %, foi obtida da Acros Organics, ácido acético (CH₃COOH) fornecido pela Cromaline e polietilenoglicol 6000 adquirido da Vetec Química Fina. Em relação as argilas: Cloisite® 30B, Nanomer I24 e Bentonita Na, usadas como fornecidas, foram gentilmente cedidas pela Braskem S/A. As características das argilas utilizadas, podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características das argilas

Argila	Característica
	Bentonita modificada (LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008).
Cloisite® 30B	Espaçamento interlamelar: $d_{001} = 1,80$ a $1,85$ nm (LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008; KREDATUSOVÁ; BROŽEK, 2012).
Nanomer I ₂₄	Montmorilonita modificada (NANOCOR, 2014). Espaçamento interlamelar: $d_{001} = 1,3$ nm (SILVA et al., 2014).
Bentonita NA	Esmectítica com argilomineral predominante a montmorilonita, tendo o sódio (Na ⁺) como o cátion trocável (BOTELHO, 2006). Espaçamento interlamelar: $d_{001} = 1,2$ a $1,4$ nm (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Fonte: Autor, 2014.

Os espectros de FTIR foram registados utilizando espectrofotômetro Bruker IFS66. As análises de TGA foram realizadas utilizando Shimadzu Thermoanalyser TA-60, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL min^{-1} , enquanto que os de DRX (Difração de Raio X) foram realizadas utilizando um modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Para o DSC foi utilizado o equipamento: DSC 60 (SHIMADZU), Glass Oven B-585 Kugelrohr.

Para medida de espessura utilizou-se um Micrometro Externo Digital, IP40, 0-25mm, com precisão 0,001mm, fabricado pela Digimess. Para medida de resistência a tração e percentual de alongamento utilizou-se uma máquina de ensaios - estática - servo-elétrica Autograph AG-X Plus Shimadzu, 100 KN/800 Kg.

3.2 Intumescimento de argilas e preparação dos nanocompósitos

Fase 1 : Intumescimento de argilas

Visando investigar o comportamento das argilas em relação aos solventes utilizados, julgou-se interessante realizar o teste do grau de intumescimento das mesmas antes da preparação dos nanocompósitos, assim sendo, a análise do grau de intumescimento das argilas foi realizada em duas etapas, a primeira em meio ácido (ácido acético - CH_3COOH) e a segunda em água deionizada. O teste de intumescimento de Foster foi realizado segundo o método descrito por Pereira, Rodrigues e Diaz (2007) e consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 200 mg de argila a 25 mL de CH_3COOH ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) para a primeira etapa, e, em 25 mL de água deionizada para a segunda etapa, ambas contidas em um proveta graduada de 50 mL. Em seguida o material foi agitado com o auxílio de um bastão de vidro por cinco minutos. A variação de volume na proveta foi medida após 24 h e 48 h.

Fase 2 : Preparação dos filmes a base de biopolímeros e dos nanocompósitos

A solução de quitosana (Qui) foi preparada a partir da dissolução de 500 mg de quitosana em 50 mL de solução de CH_3COOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, seguindo-se o mesmo procedimento, a solução de carboximetilcelulose (CMC) foi preparada a partir da dissolução de 500 mg de CMC em 50 mL de solução água deionizada. As misturas foram mantidas sob agitação magnética por 24 h até a completa dissolução dos biopolímeros.

Os nanocompósitos foram preparados em duas etapas: na primeira adicionando-se, sob agitação magnética, 25 mg de argila (5 % m/m) a 50 mL de solução de CH_3COOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi mantida sob agitação por 48 h com o propósito de intumescer a argila. Após esse período foram adicionados 500 mg de quitosana e 25 mg de PEG (5 % m/m). A mistura permaneceu sob agitação magnética por mais 24 h a 25°C .

Em uma segunda etapa adicionou-se, sob agitação magnética, 25 mg de argila (5 % m/m) a 50 mL de solução de água deionizada. A mistura foi mantida sob agitação por 48 h com o propósito de intumescer a argila. Após esse período foram adicionados 500 mg de carboximetilcelulose e 25 mg de PEG (5 % m/m). A mistura permaneceu sob agitação magnética por mais 24 h a 25°C .

A preparação dos filmes foi realizada de acordo com o procedimento desenvolvido pelo grupo de eletroquímica do Instituto de Química da Universidade Federal de Alagoas, descrito por Nunes (2010), sendo superfície de secagem modificada em relação ao método original. As placas de teflon e de vidro usadas pelo referido autor foram substituídas por uma superfície de poliéster, o que conferiu maior transparência ao filme.

Todos os filmes foram preparados a partir da deposição das soluções de cada amostra (50 mL) sobre uma superfície de poliéster com dimensões de 5 x 7 cm. As amostras permaneceram por 5 dias em um dessecador em temperatura ambiente (25 °C) até completa evaporação do solvente. Todas as amostras foram preparadas em quintuplicata.

3.3 Caracterização dos nanocompósitos

3.3.1 Análise de Infra-vermelho, Fourier Transform Infrared (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , e intervalos de 20 varreduras. As amostras foram analisadas na forma de filmes finos com espessura média de 20 μm .

3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas em um intervalo de temperatura de 30°C a 600°C com uma rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob atmosfera de nitrogênio com um fluxo constante de 20 mL min^{-1} .

As medidas de TGA foram realizadas na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), junto ao grupo de Catálise e Radioatividade Química – GCAR.

3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

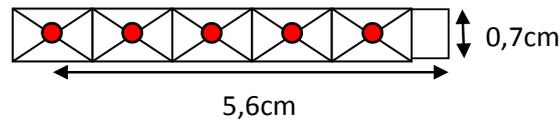
As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás 20 mL min^{-1} , em um intervalo de temperatura de 30 °C a 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

As medidas de DSC foram realizadas na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), junto ao grupo de Catálise e Radioatividade Química – GCAR.

3.3.4 Medida de espessura

Para medida de espessura seguiu-se as recomendações da norma ASTM (D6988– 08). Assim sendo, foram coletados dados em cinco pontos diferentes da amostra, dividindo-se as mesmas em cinco partes iguais, e foram medidos os pontos em relação ao centroide de cada subdivisão, (Figura 18).

Figura 11 - Divisão da amostra para medida de espessura.



Fonte: Autor, 2014.

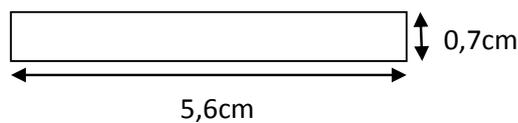
Os valores relativos à medida de espessura foram analisados em relação à média, desvio padrão e coeficiente de variação (CV). As espessuras médias obtidas foram submetidas à análise e variância sendo aplicada a metodologia do teste de Student.

A medida de espessura foi realizada no Laboratório de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas.

3.3.5 Análise de Tensão *versus* deformação

Para análise de tensão *versus* deformação foram seguidas as recomendações da norma ASTM (D882-10). Desta forma, os filmes foram cortados em tiras uniformes sendo mantida uma relação largura/espessura na ordem de oito (Figura 12), como se trata de um material isotrópico foram testadas cinco amostras em cada composição. As amostras foram tracionadas a uma velocidade de deformação de 1,3mm/min. Os valores médios referentes à tensão, deformação e módulo de elasticidade foram submetidas a análise e variância sendo aplicado a metodologia do teste de Student.

Figura 12 - Dimensões da amostra para caracterização mecânica.



Fonte: Autor, 2014.

As análises de Tensão *versus* deformação foram realizadas no Laboratório de Estruturas e Materiais do Núcleo de Pesquisa Tecnológicas da Universidade Federal de Alagoas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Medidas de intumescimento das argilas

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos nos ensaios de intumescimento das argilas em CH_3COOH . Foi observado que o maior percentual de intumescimento foi apresentado pela argila Nanomer I24 (I24).

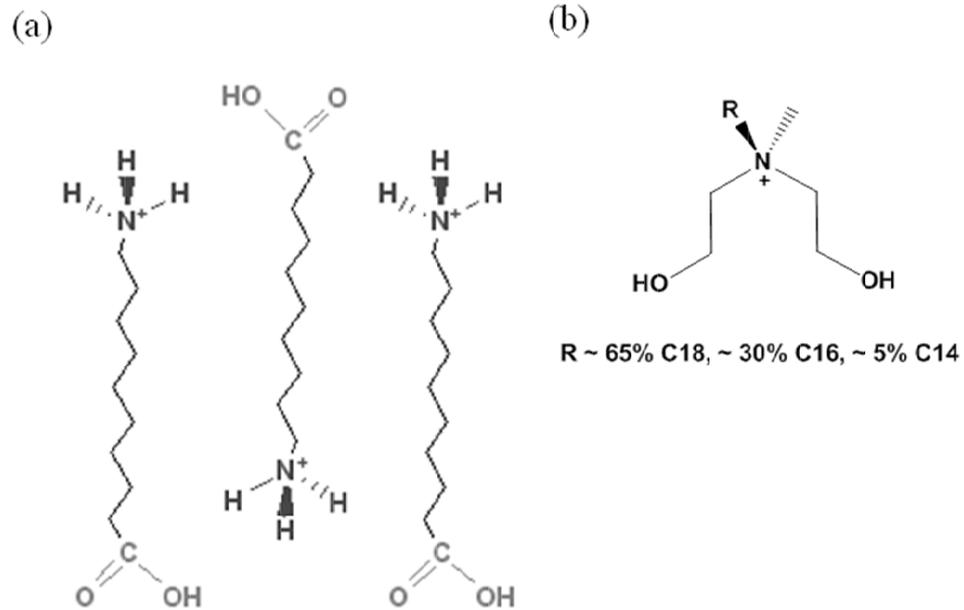
Tabela 2 - Grau de intumescimento das argilas em CH_3COOH

% Intumescimento	30B	I24	Ben
24 h	0 %	1400 %	150 %
48 h	50 %	2400 %	250 %

Fonte: Autor, 2014.

De modo geral, as argilas hidrofílicas intumescem em meio polar, enquanto as argilas modificadas (organofílicas) intumescem em meio apolar ou pouco polar. A Ben, cujo cátion intercalado é o sódio usualmente apresenta maior intumescimento em solventes polares. A argila I24, apesar de ser uma argila modificada cujas lamelas são intercaladas por um cátion amônio (Figura 13 a), apresentou um alto grau de intumescimento em CH_3COOH . Este comportamento pode ser atribuído a presença do grupamento ácido carboxílico no cátion intercalante, uma vez que o mesmo pode interagir com o solvente através de interações do tipo íon-íon e íon-dipolo. A argila Cloisite 30B, além de apresentar um cátion quaternário de amônio entre suas lamelas, possui grupos alquílicos (apolares e volumosos) ligados ao nitrogênio (Figura 13 b), assim, esse arranjo estrutural, confere a essa argila uma menor interação com solventes polares, diminuindo o grau de intumescimento em CH_3COOH .

Figura 13 - Cátions intercalados nas lamelas das argilas a) I24 e b) 30B.



Fonte: Autor, 2014.

A Tabela 3 mostra os resultados dos ensaios de intumescimento das argilas em água deionizada. Nesse caso observa-se que a argila I24 e a Ben apresentaram graus de intumescimento similares. Mais uma vez a argila Cloisite[®] 30B (30B) praticamente não intumescceu após a adição do solvente.

Tabela 3 - Grau de intumescimento das argilas em água deionizada

% Intumescimento	30B	I24	Ben
24 h	14%	900 %	1000 %
48 h	43%	1150 %	1000 %

Fonte: Autor, 2014.

Em relação aos resultados de intumescimento em água deionizada, sugere-se que o bom desempenho da argila hidrofílica, Ben, deve-se ao fato da mesma ter sido dispersa em solvente polar, visto que ao introduzi-la no referido solvente, há uma tendência das moléculas de água penetrarem entre suas lamelas, separando-as, caracterizando assim o intumescimento.

Da mesma forma que em CH₃COOH, a I24 apresentou um elevado grau de intumescimento em água deionizada devido a presença do grupamento polar (ácido

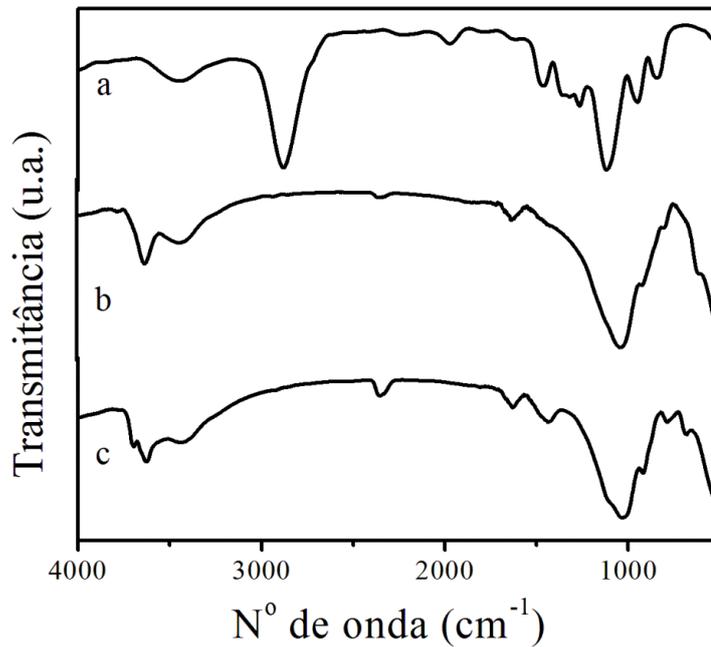
carboxílico) estericamente desimpedido, o que facilitando a troca de cátion solvente/argila. Este processo não ocorre com a argila 30B devido a presença de grupamentos apolares e volumosos no cátion intercalante. Desta forma, de acordo com os resultados apresentados nos ensaios de intumescimento das argilas nos referidos solventes utilizados, a argila 30B não foi utilizada na preparação das amostras de nanocompósitos.

4.2 Espectroscopia de Infravermelho – FTIR

Na Figura 14, observam-se os espectros relativos aos materiais dispersos nas matrizes dos biopolímeros, Qui e CMC, sendo apresentado o referente ao PEG na Figura 14 a, e as argilas Ben e I24 nas Figuras 14 b e 14 c, respectivamente. Analisando o espectro relacionado ao PEG (Figura 14 a), observa-se uma ampla banda em torno de 3440 cm^{-1} , atribuída as vibrações dos grupos OH, dois picos principais: 2920 cm^{-1} característico do estiramento dos grupos C-H e 1117 cm^{-1} que corresponde ao grupamento éter presente na molécula do mesmo (NIU; YANLING; ZHANQING, 2007).

No espectro relativo à argila Ben (Figura 14 b), verifica-se a presença de dois picos em 3.631 cm^{-1} e 3.426 cm^{-1} referentes à frequência de vibração dos grupos OH da argila. O pico em 1.632 cm^{-1} corresponde às vibrações de HOH, e os picos em 1.042 cm^{-1} e em 465 cm^{-1} estão relacionados com as vibrações características dos grupos Si-O. Também são observadas as vibrações de deformação Al-OH em 913 cm^{-1} e vibrações Si-O-Al em 797 cm^{-1} e 529 cm^{-1} . Observa-se uma grande semelhança entre os espectros da argila Ben (Figura 14 a) e I24 (Figura 14 c), o que se justifica pelo fato de I24 ser modificada de montmorilonita, entretanto vê-se o pico em 1.462 cm^{-1} , atribuído às vibrações de flexão dos grupos CH_3 , presente no sal de amônio entre as camadas da argila I24 (LÍBANO; VISCONTE; PACHECO, 2012).

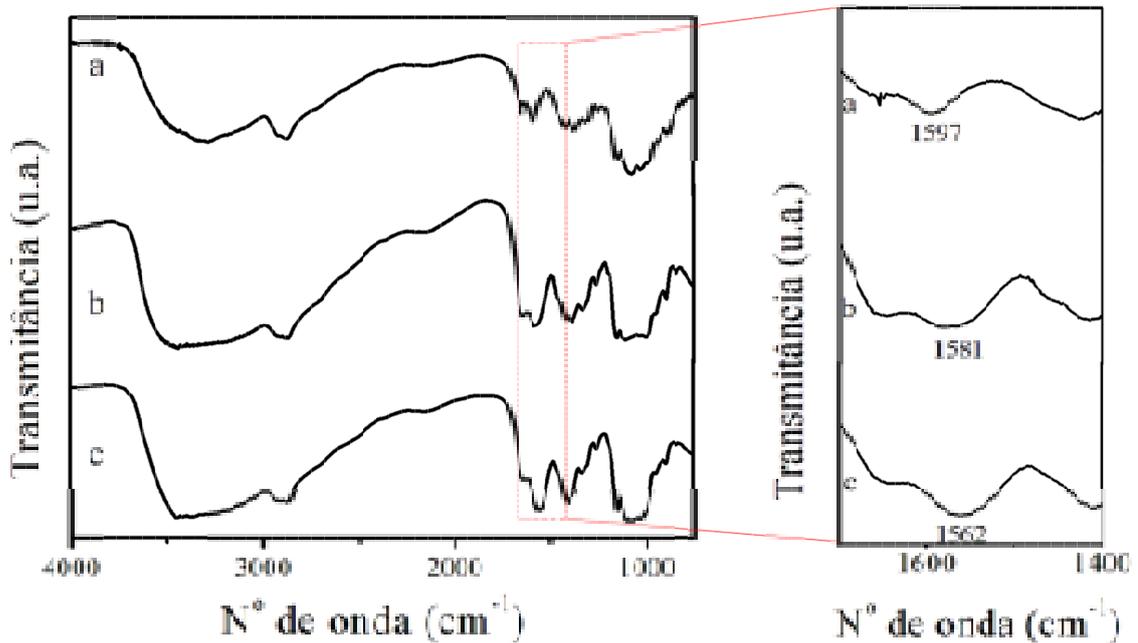
Figura 14 - Espectros de FTIR referente aos materiais: a) PEG, b) Ben e c) I24.



Fonte: Autor, 2014

Na Figura 15 vê-se os espectros relativos a quitosana e aos filmes produzidos. O espectro de FTIR da quitosana (Qui) (Figura 15 a) apresenta bandas de absorção em cerca de 3320 cm⁻¹ (ν_{NH_2}), 1652 e 1593 cm⁻¹ (δ_{NH_2}). A banda em torno de 2870 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C-H da quitosana, (ISMAIL et al., 2008; YAVUZ, 2010), e as bandas em 1151 cm⁻¹ e 1070 cm⁻¹ são características da estrutura do sacarídeo (XU et al., 2006b), (YAVUZ, 2010).

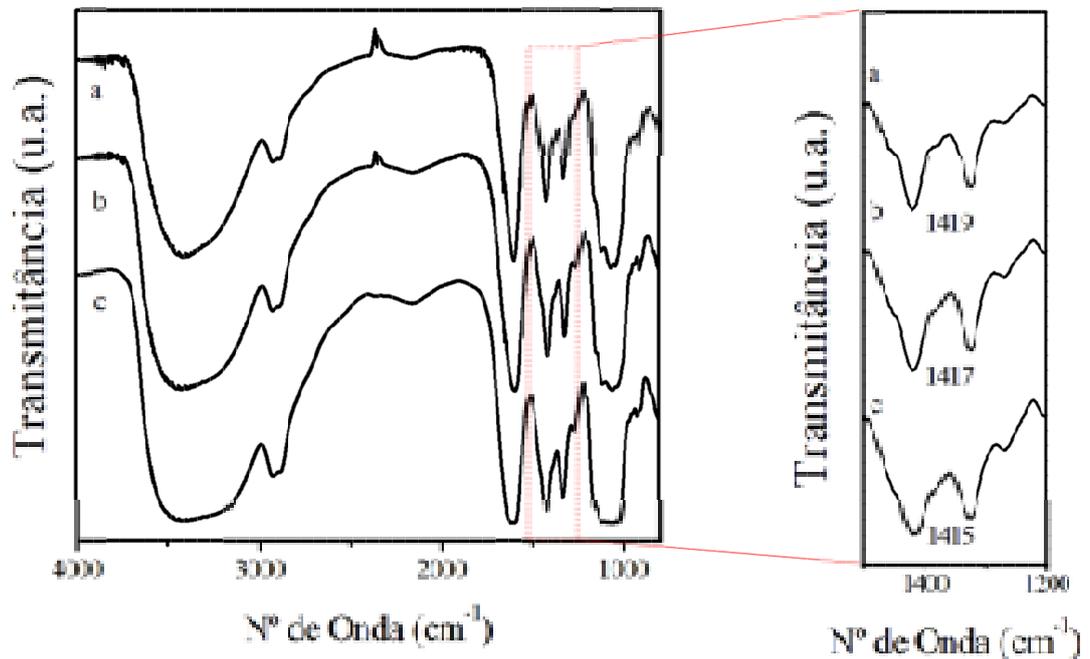
Figura 15 - Espectros de FTIR das amostras de a) Qui, b) QuiI24 e c) QuiBen.



Fonte: Autor, 2014

Na região entre 2000 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} (Figura 15 b) é possível observar que a banda correspondente a amida da quitosana é deslocada para baixas frequências nas duas amostras contendo as argilas. A banda correspondente ao NH_2 desloca para 1581 cm^{-1} na amostra de Quitosana / I24 / polietileno glicol (QuiI24) e para 1562 cm^{-1} na amostra de Quitosana / Ben / polietileno glicol (QuiBen). Este deslocamento pode ser atribuído às ligações de hidrogênio entre a argila e a quitosana que facilita a intercalação das cadeias de quitosana nas lamelas da argila (LAVORGNA et al., 2010). Além disso, a presença do PEG nas amostras também contribui para este deslocamento, uma vez que as moléculas de PEG também formam ligações de hidrogênio com os grupos amina da quitosana. Este mesmo comportamento foi observado por Lavorgna e colaboradores (2010) nos resultados de FTIR de amostras de quitosana com glicerol como plastificante.

Figura 16 - Espectros de FTIR das amostras de a) CMC, b) CMCBen e c) CMCI24.



Fonte: Autor, 2014

Em relação ao espectro da CMC, Figura 16 a, observa-se uma banda larga em torno de 3436 cm^{-1} atribuída a presença de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila. As bandas em 2920 cm^{-1} relacionam-se com estiramento C-H dos grupos metileno presentes no polissacarídeo (LIU et al., 2011). Duas bandas localizadas em 1420 e 1610 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento dos grupos carboxilato (simétrico e assimétrico). As bandas de absorção entre 1000 e 1300 cm^{-1} correspondem ao estiramento C-O que se estende no esqueleto do polissacarídeo (LIU et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2006b).

Observa-se o crescimento da banda larga em torno de 3436 cm^{-1} nos espectros relacionados aos filmes compostos pela CMC, PEG e as nanocargas (Figura 16 b e 16 c), sendo tal aumento relativamente maior no espectro de CMCI24 (Figura 16 c), quando comparado ao espectro de CMCBen (Figura 16 b), sugere-se que tal fato se dá pela maior concentração de grupos OH presentes no filme CMCI24, já que tal grupamento faz parte das estruturas químicas do PEG (Figura 10) e I24 (Figura 13 a), fato que não ocorre na composição CMCBen, pois tal grupo não faz parte da estrutura química da nanoargila Ben. O deslocamento da banda atribuída ao alongamento C-O para números de ondas mais baixos confirma que houve interação entre as nanocargas e os grupos C-O da CMC (LIU et al., 2011).

4.3 Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica das amostras obtidas foram investigadas por análise termogravimétrica (TGA e DTG) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC). O termograma apresentado na Figura 17 a, mostraram que argila Ben apresenta uma perda de massa em torno de 10%, no intervalo de temperatura de 25 °C a 140 °C, devido evaporação de moléculas de água que são adsorvidas nos cátions interlamelares, uma redução de massa de 17% na faixa de 405 °C a 598 °C atribuída a desidroxilação de OH e um pequeno pico em torno de 610 °C a 712 °C relacionado à desidratação de moléculas de água do retículo cristalino, indicando uma perda de massa de 19% (SANTOS et al., 2002; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Em relação ao termograma apresentado na Figura 17 b, relacionado à argila I24, observa-se que a perda de água ocorreu entre 35 °C e 133 °C (~ 9%). As perdas referentes à decomposição dos sais de amônio ocorreram em duas etapas: a primeira corresponde a 18 % na faixa de 480 °C e 712 °C e a segunda as perdas dos sais foram entre 790 °C a 870 °C, correspondendo a 23% de perda de massa, estes resultados corroboram com os observados por Leite, Raposo e Silva, 2008.

De acordo com a literatura, usualmente, as argilas organicamente modificadas apresentam uma perda de água inicial consideravelmente inferior ao das argilas hidrofílicas (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008), fato não observado nas análises aqui apresentadas, visto que o primeiro patamar referente ao processo de desidratação para ambas as argilas apresentaram percentual de perda de massa equivalente, e em torno de 10%, assim sendo, acredita-se que a argila I24, apesar de ser organofílica, apresenta também certo caráter hidrofílico, o que justifica seus resultados nos testes de intumescimento em água deionizada.

Na Figura 17 c, observa-se o processo de decomposição térmica do PEG que ocorreu e uma única etapa, na faixa de temperatura de 300 °C a 432 °C, finalizando com a degradação total da amostra, visto que a perda de massa ocorre em cerca de 100 %. Estes resultados são equivalentes aos encontrados por Li, Yanling e Zhanqing (2007).

O termograma apresentado na Figura 17 d, mostra que Qui, apresenta uma pequena perda de massa entre 27 °C e 96 °C, atribuída principalmente a perda de água (~ 10 %). Uma redução de massa significativa entre 200 °C e 400 °C, corresponde à degradação e desacetilação da quitosana (WANG et al., 2005), com cerca de 55 % em massa de resíduo

sólido. Um terceiro patamar é verificado em torno de 530 °C e 660 °C, que coincide com a degradação total da amostra com uma perda de massa em torno de 100%. De acordo com a literatura, resultados apresentados nas análises termogravimétricas de filmes de quitosana em fluxo de ar mostram a presença de outra etapa de degradação entre 450 - 700 ° C, atribuída à degradação oxidativa dos resíduos carbonáceos formados durante a segunda etapa de degradação (LAVORGNA et al., 2010; WANG et al., 2005), e a decomposição estrutural de grupos hidroxilas (HAN et al., 2010).

Em relação às curvas para as amostras QuiBen (Figura 17 e) e QuiI24 (Figura 17 f), três patamares são evidenciados, sendo primeiro atribuído a perda de água (em torno de 13 % em massa para ambas as amostras), o segundo à degradação da quitosana (cerca de 45 % em massa de resíduo sólido) e um terceiro atribuído aos resíduos carbonáceos formados durante a segunda etapa de degradação da quitosana, decomposição estrutural de grupos hidroxilas, e a presença dos voláteis oriundos da degradação do PEG.

Foi observado uma maior porcentagem de água nas amostras de nanocompósitos em relação à quitosana. Este comportamento pode estar relacionado à presença de moléculas de água adsorvidas na argila durante o processo de intumescimento.

As curvas relacionadas às amostras de QuiBen, e QuiI24 mostram que não há diferenças significativas entre as mesmas. Entretanto, a análise da Figura 17 e da Tabela 4 mostra que o mecanismo de degradação da amostra de Qui é diferente quando comparado às amostras de QuiBen e QuiI24. É possível observar que a temperatura inicial de decomposição, bem como a temperatura a 50 % de perda de massa da Qui desloca sistematicamente para temperaturas menores quando o PEG e ar argilas são adicionados (amostras de QuiBen e QuiI24), como também a temperatura final de degradação ocasionando perda de massa em torno de 100 %. Portanto, as amostras contendo PEG e argilas se decompõem mais rapidamente, sendo menos estáveis que a amostra de Qui.

A maioria dos trabalhos relacionados à preparação e caracterização de nanocompósitos de quitosana e argila reportados na literatura mostram que a formação de um nanocompósito melhora as propriedades térmicas do material, aumentando a sua temperatura de degradação (WANG et al , 2005). Entretanto, o comportamento apresentado pelas amostras investigadas foi oposto ao esperado, onde foi observado que a degradação das amostras de QuiBen e QuiI24 ocorreu mais facilmente que no caso da Qui, sendo constatado uma redução na temperatura em que ocorre o processo final de degradação em torno de 10 %.

Apesar da presença da argila na amostra contribuir para a sua estabilidade térmica, a presença de PEG faz com que a temperatura de degradação da amostra diminua, conforme observado por Hassouna e colaboradores (2011) em amostras de poli(ácido láctico) contendo PEG como plastificante e por Suyatma, Tighzert e Copinet (2005) que investigaram o efeito de uma série de plastificantes, entre eles o PEG, nas propriedades mecânicas e térmicas de filmes de quitosana.

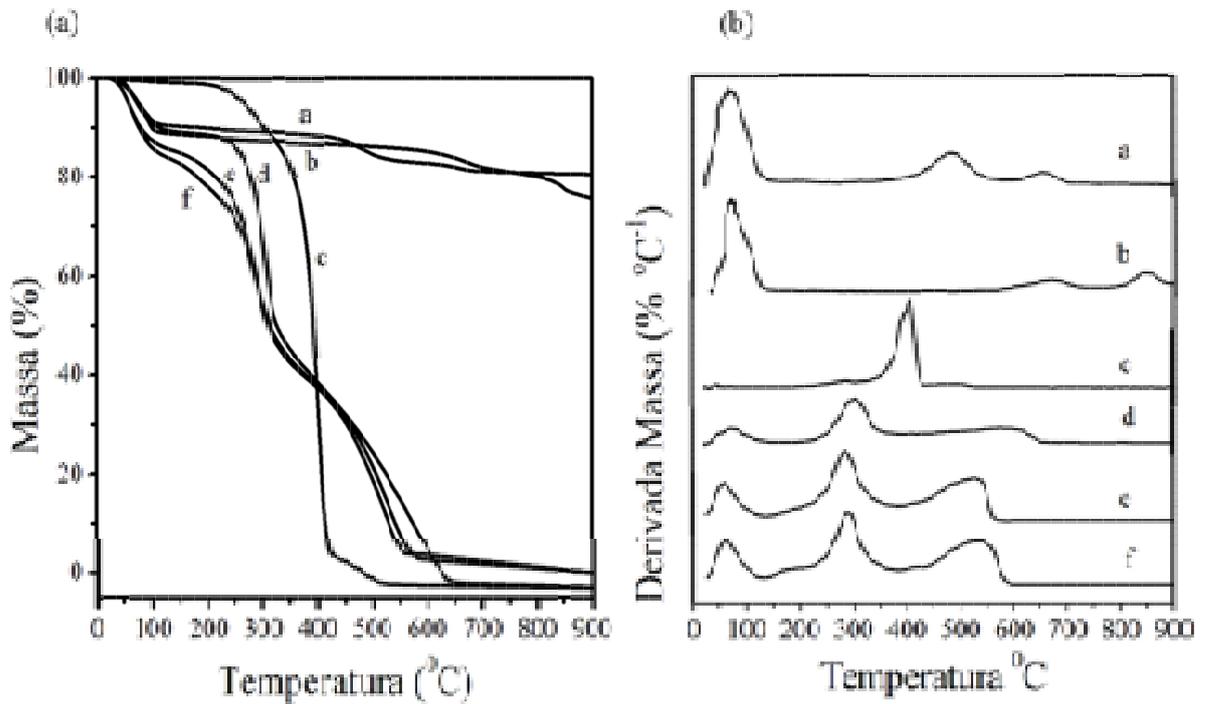
Diferentes propostas podem ser discutidas no sentido de explicar o efeito catalítico do PEG na degradação das amostras de nanocompósitos: (i) a presença de plastificante na amostra faz com que ocorra uma diminuição na estabilidade térmica devido a sua ação de intercalar-se em torno do polímero rompendo as interações polímero-polímero e (ii) os produtos de degradação do PEG, tais como CO_xH_y , H_2 e H_2O (KWON; KIM, 2006), gerados quando sua temperatura inicial de degradação é alcançada ($280\text{ }^\circ\text{C}$) (HASSOUNA et al., 2011) podem promover a degradação da quitosana.

Em relação Figura 18, três patamares são evidenciados para todas as amostras (CMC, CMCBen, CMCI24) um primeiro estágio de perda de massa entre $35\text{ }^\circ\text{C}$ e $130\text{ }^\circ\text{C}$ ($\sim 15\%$), conferidos a perda de água (ROSCA et al., 2005), uma perda de massa significativa entre $210\text{ }^\circ\text{C}$ e $350\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde à degradação da CMC (ROSCA et al., 2005), com cerca de 55% em massa de resíduo sólido, e uma outra etapa de degradação observada na faixa de $577\text{ }^\circ\text{C}$ a $775\text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com Machado (2000) esta etapa é formada pelos resíduos de sódio presentes na estrutura química da CMC.

As curvas relacionadas às amostras de CMC, CMCBen, e CMCI24 mostram que não há diferenças significativas entre as mesmas. A análise da Figura 18 e da Tabela 5 mostram que o mecanismo de degradação da amostra de CMC é similar ao das amostras CMCI24 e CMCBen. Relacionando-se as temperaturas máxima de degradação, vê-se a seguinte variação: $292\text{ }^\circ\text{C}$ para CMC (WU; CHANG; MA, 2011), $289\text{ }^\circ\text{C}$ para CMCBen e $290\text{ }^\circ\text{C}$ para CMCI24, não havendo diferenças significativas entres os filmes, quando relacionadas as temperaturas relativas a 50% de perda de massa. Porém quando observa-se o terceiro patamar, na faixa de $577\text{ }^\circ\text{C}$ a $775\text{ }^\circ\text{C}$, vê-se que o processo final de degradação onde é constatada uma perda de massa em torno de 85% é antecipado nas amostras referentes aos nanocompósitos, quando comparados com a da CMC, sendo a temperatura a 85% de perda de massa antecipada para as amostras de CMCBen, que ocorre em $700\text{ }^\circ\text{C}$, e para CMCI24, que ocorre em $660\text{ }^\circ\text{C}$, visto que a mesma incide na CMC em torno de $777\text{ }^\circ\text{C}$, evidenciando uma diminuição na estabilidade térmica dos filmes de CMCBen em 10% e para os filme de CMCI24 em 15% .

Equivalente ao caso de nanocompósitos a base de quitosana apresentados na literatura, observa-se uma maior estabilidade térmica e aumento na temperatura de degradação também para nanocompósitos produzidos com CMC (WU; CHANG; MA, 2011), desta forma, sugere-se que tal redução evidenciada no presente estudo para as amostras compostas por CMCBen e CMCI24 seja devido a presença de PEG, corroborando com os resultados referentes as amostras preparadas com quitosana.

Figura 17. Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras de a) Ben, b) I24, c) PEG, d) Qui, e) QuiBen, f) QuiI24



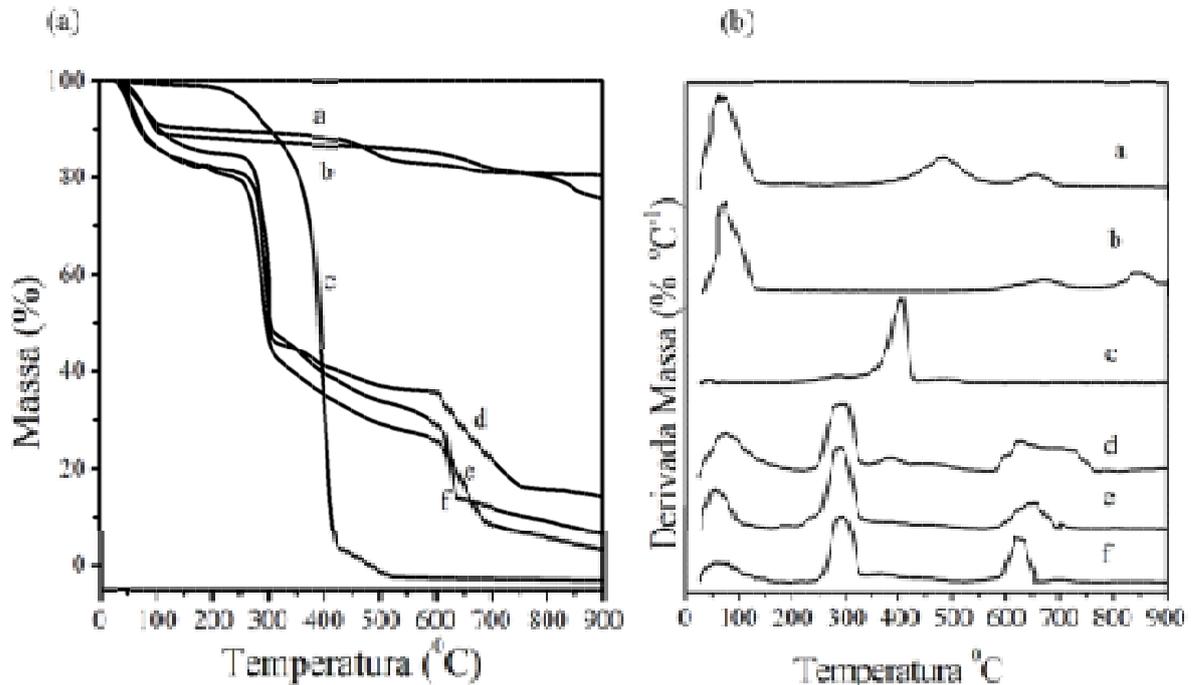
Fonte: Autor, 2014.

Tabela 4. Temperatura relacionada a perda de massa obtidas a partir das análises termogravimétricas durante a degradação térmica da quitosana e de seus nanocompósitos em fluxo de N₂.

Amostra	Temperatura a 20% de perda de massa (°C)	Temperatura a 50 % de perda de massa (°C)
Qui	225	331
QuiBen	213	313
QuiI24	180	310

Fonte: Autor, 2014.

Figura 18 - TGA (a) e DTG (b) - das amostras de: a) Ben, b) I24, c) PEG, d) CMC, e) CMCBen, f) CMCI24



Fonte: Autor, 2014.

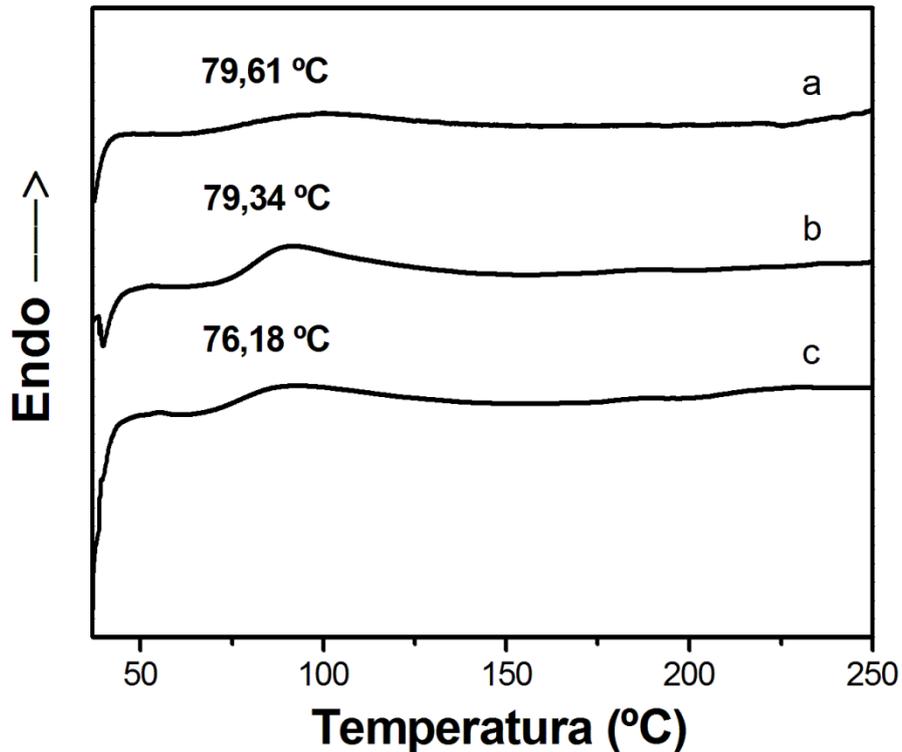
Tabela 5. Temperatura relacionada a perda de massa obtidas a partir das análises termogravimétricas durante a degradação térmica da CMC e de seus nanocompósitos em fluxo de N₂.

Amostra	Temperatura a 20% de perda de massa (°C)	Temperatura a 50 % de perda de massa (°C)
CMC	279	304
CMCBen	245	298
CMCI24	263	304

Fonte: Autor, 2014.

A Figura 19, mostra as curvas DSC para amostras de Qui, QuiI24, QuiBen, as mudanças da linha de base em torno de 75 °C a 125 °C são referentes às temperatura de transição vítrea, T_g, (SILVA, 2013). Observou-se uma pequena redução entre os valores da T_g do filme de Qui (79, 61 °C) para o filme de QuiI24 (78, 54 °C), entre tanto, vê-se uma redução mais significativa dos valores da T_g do filme de QuiBen (76,18 °C) quando comparada com a amostra produzida com Qui. De acordo com a literatura a presença de plastificante na amostra pode ser avaliada pela redução da T_g (MATOS; MACHADO, 2004; SUYATMA; TIGHZERT; COPINET, 2005).

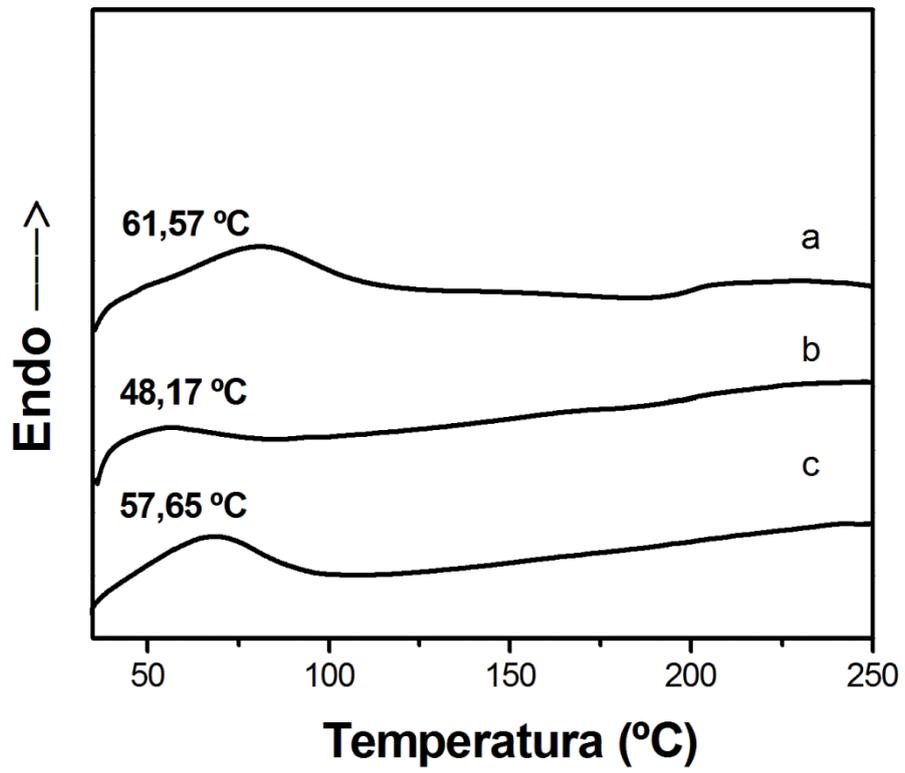
Figura 19 – DSC das amostras de: a) Qui., b) QuiI24 e c) QuiBen



Fonte: Autor, 2014.

Na Figura 20, pode-se observar as curvas DSC para amostras de CMC, CMCI24, CMCBen, as mudanças da linha de base a cerca de 45 °C a 95 °C são referentes às T_g (EL-SAYED et al., 2011; MACHADO, 2000). Vê-se uma redução entre os valores da T_g do filme de CMC (61, 57 °C) para o filme de CMCI24 (48, 17 °C), e uma redução menos expressiva dos valores da T_g do filme de CMCBen (57,65 °C) quando relacionada com a amostra produzida com CMC. O deslocamento do ponto da T_g para valores menores nas amostras de CMCI24 e CMCBen são atribuídas a presença de plastificante (MATOS; MACHADO, 2004; SUYATMA; TIGHZERT; COPINET, 2005).

Figura 20 – DSC das amostras de: a) CMC b) CMCI24 e c) CMCBen



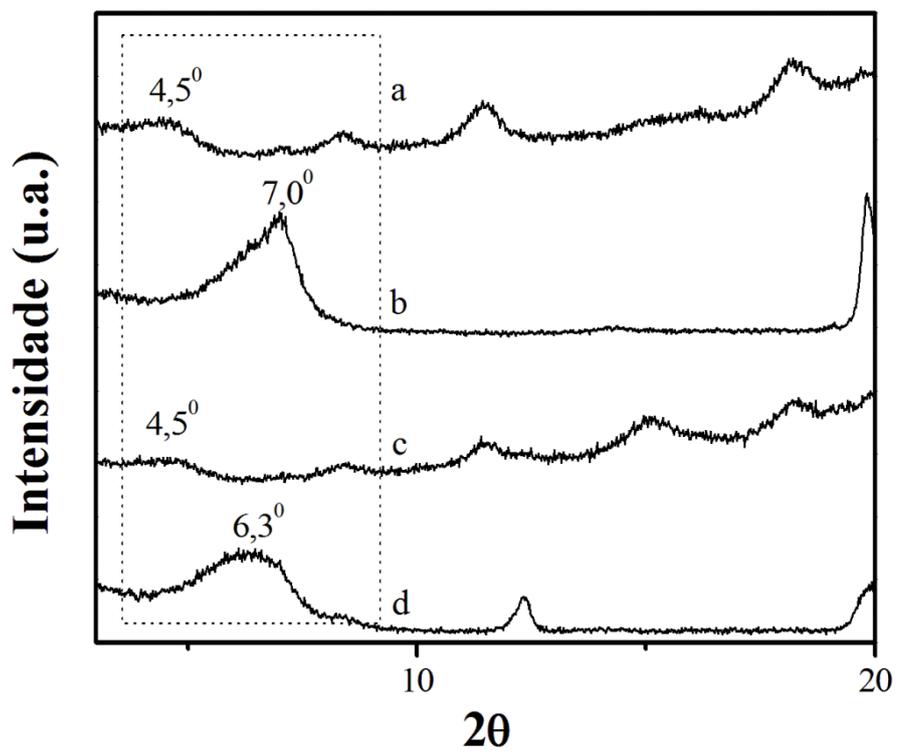
Fonte: Autor, 2014.

4.4 Difração de Raios X

A Figura 21 mostra os resultados de DRX das amostras de QuiBen, QuiI24 e de suas respectivas argilas. A argila Nanomer I24 apresenta um pico em $2\theta = 7,0^\circ$ que corresponde ao seu plano cristalino $d_{(001)}$, com uma distancia interplanar de 1,26 nm, enquanto a Bentonita sódica apresenta um pico em $2\theta = 6,3^\circ$ (1,40 nm). Nas amostras de QuiBen e QuiI24 esses picos são deslocados para $2\theta = 4,5^\circ$, o que significa um aumento da distancia entre as lamelas para 1,96 nm, indicando a formação de nanocompósito intercalado (RODRIGUES et al., 2012). Como a intensidade do pico em $2\theta = 4,5^\circ$ presente no difratograma da amostra de QuiBen é menor em relação a amostra de QuiI24, sugere-se que o nanocompósito QuiBen seja do tipo intercalado desordenado.

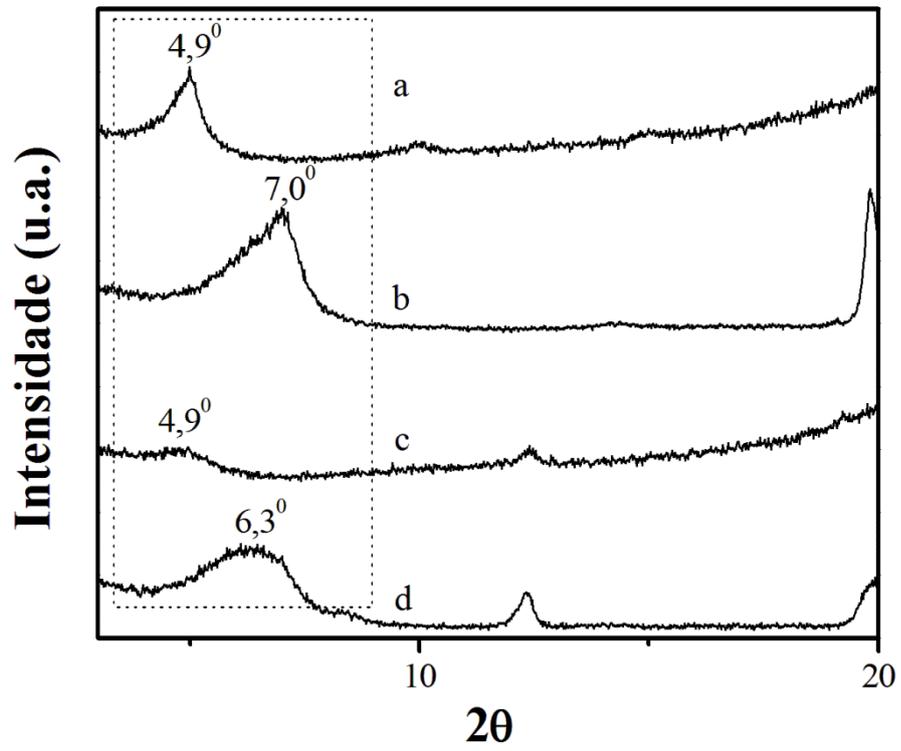
Em relação às amostras compostas por CMC, resultados similares foram observados, as amostras de CMCBen e CMCI24, os picos referentes as argilas Nanomer I24 e Bentonita sódica foram deslocados para $2\theta = 4,9^\circ$, o que denota um aumento da distancia entre as lamelas para 1,80 nm, sugerindo a formação de nanocompósito intercalado (RODRIGUES et al., 2012). Como a intensidade do pico em $2\theta = 4,9^\circ$ apresentado no difratograma da amostra de CMCBen é menor quando comparado a amostra de CMCI24, acredita-se que o nanocompósito QuiBen seja do tipo intercalado desordenado, (Figura 22).

Figura 21 - DRX das amostras de a) QuiI24, b) I24, c) QuiBen e d) Ben.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 22 - DRX das amostras de a) CMCI24, b) I24, c) CMCBen e d) Ben.



Fonte: Autor, 2014.

4.5 Propriedades Físicas e Mecânicas: Espessura, Tensão *versus* Deformação.

Espessura

Os resultados obtidos a partir dos ensaios da medida de espessura dos filmes de QuiBen, QuiI24 e Qui são mostrados na Tabela 6. Os filmes de QuiBen apresentaram baixo CV, indicando menor dispersão em relação a distribuição de espessura.

Analisando a variância dos valores médios da espessura através da aplicação do teste de Student, em relação às amostras produzidas com Qui e QuiBen, aceita-se a hipótese nula ao nível de significância de 0,01, com 8 graus de liberdade, visto que, para aceitar a hipótese experimental, o t calculado deveria ser igual 3,35 ou maior. No caso em foco, calculou-se $t = 1,61 < 3,35$. Portanto, aceita-se a hipótese nula e rejeita-se a hipótese experimental. Apesar dos resultados apontarem para valores médios diferentes, a análise da variância indica que as espessura das amostras de Qui e QuiBen não variam em função da introdução da nanoargila e do PEG na matriz polimérica.

Da mesma forma que aplicando o referido teste aos resultados da espessura média entre Qui e QuiI24, considerando o mesmo grau de liberdade e significância, obtivermos um t calculado = $0,02 < 3,35$, desta forma também aceitamos a hipótese nula e rejeitamos a experimental, concluindo que não há variação em termos de espessura média para as referidas composições.

Os resultados relacionados a espessura dos filmes de CMC são apresentadas na Tabela 7. As amostras de CMCI24 são aquelas com o menor valor para o CV, mostrando que este material apresenta uma maior uniformidade em relação a sua espessura.

Ao se avaliar a espessura dos filmes produzidos com CMC, chega-se a mesma análise já realizada para os materiais produzidos com Qui, onde se constatou que a introdução da argila não apresentou alterações significativas em relação à espessura dos materiais, visto que através da aplicação do teste de Student as composições CMC e CMCBen, com 8 graus de liberdade e nível de significância de 0,01, tem-se: t calculado = $1,14 < 3,35$. De forma análoga ao encontrado para as composições CMC e CMCI24 onde se obteve t calculado = $2,29 < 3,35$. Desta forma, para ambas as composições relacionadas, aceita-se a hipótese nula e rejeita-se a hipótese experimental, confirmando que valores médios encontrados para as espessuras de CMCBen e CMCI24, não apresentam variação em relação as do filme composto apenas por CMC.

De modo geral, as amostras de QuiBen e CMCI24 foram aquelas que apresentaram os melhores resultados em relação a variabilidade e uniformidade da distribuição da espessura ao longo de toda a extensão da amostra. Nota-se que mesmo utilizando polímeros e argilas diferentes, os valores para espessura apresentados não variam, visto que, aplicando o teste de Student têm-se para CMC e Qui: $t \text{ calculado} = 2,00 < 3,35$, CMCBen e QuiBen: $t \text{ calculado} = 0,47 < 3,35$, CMCI24 e QuiI24: $t \text{ calculado} = 0,39 < 3,35$. Assim sendo sugere-se que a resposta ao método de produção adotado para os nanocompósitos é equivalente em termos de resultados para medição de espessura.

Tal resultado pode ser explicado quando leva-se em consideração as dimensões das argilas utilizadas que se apresentam na escala nanométrica, como os valores relacionados à espessura são avaliados em uma escala com dimensões superiores (μm) vê-se que a introdução da argila na matriz, levando em consideração as suas propriedades de intumescimento, não apresenta alterações.

Apesar de terem realizado trabalhos diferentes da metodologia aqui aplicada, vê-se resultados similares em termos de espessura no estudo desenvolvido por Khan e colaboradores (2012) e por Fernandes e colaboradores (2010), que obtiveram valores de espessura da ordem de 20-30 μm , em filmes transparentes de quitosana reforçados com nanofibras de celulose.

Tabela 6 – Espessura dos filmes de Qui, QuiI24 e QuiBen.

Filme	Espessura	
	(μm)	CV
QuiBen	19,1 \pm 2,4	12,68 %
QuiI24	24,2 \pm 7,4	30,74 %
Qui	24,1 \pm 6,5	27,29 %

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 7 - Espessura dos filmes de CMC, CMCI24 e CMCBen.

Filme	Espessura	
	(μm)	CV
CMCBen	$20,1 \pm 4,0$	19,55 %
CMCI24	$22,8 \pm 3,5$	13,40 %
CMC	$17,1 \pm 4,3$	24,17 %

Fonte: Autor, 2014.

Tensão versus Deformação.

Aplicando o teste de Student aos valores de tensão, deformação e módulo de elasticidade para as médias amostrais das composições a base de quitosana, considerando o nível de significância de 0,01, com 8 graus de liberdade, para todos os casos relacionados na tabela 8, pode-se afirmar que exceto para a tensão de ruptura do filme de QuiI24, em todos os outros casos, aceita-se a hipótese experimental e rejeita-se a hipótese nula, visto que, o t calculado apresenta valor superior a 3,35. Desta forma é correto afirmar que existe variação entre médias encontradas.

Em relação à tensão de ruptura do filme de QuiI24, mesmo sendo observado variações entre os valores médios encontrados, pode-se dizer pelo teste de Student que não há variação entre a mesma e a tensão de Qui, visto que, a aplicação do referido teste aponta para $t = 1,55 < 3,35$, desta forma, aceita-se a hipótese nula e rejeita-se a hipótese experimental, considerando 8 graus de liberdade e significância de 0,01. Assim sendo, a tensão de ruptura da amostra de QuiI24 é equivalente a tensão de ruptura de Qui.

Nos demais casos apresentados na a Tabela 9, vê-se que os filmes de QuiBen apresentaram um aumento de 150 % na tensão máxima de ruptura e uma redução de 40,0 % no módulo de elasticidade, cujo alongamento na ruptura foi 276 % maior que o apresentado pelo filme de Qui. Os filmes de QuiI24 apresentaram aumento de 110 % na deformação máxima, além de uma redução no módulo de elasticidade de 30 %, mesmo apresentando uma tensão de ruptura equivalente a do filme de Qui. Evidenciando que a introdução da argila e do plastificante na matriz polimérica resultou em um filme mais flexível para ambas as composições e mais resistente para a composição QuiBen.

Resultados similares foram encontrados por Marini e colaboradores (2010), que mesmo aplicando metodologia e matérias primas diferentes do caso em questão, observou a diminuição do módulo de elasticidade para nanocompósitos produzidos com HDPE, EVA28 e a nanoargila cloisite 30B. Em sua pesquisa o mesmo atribui a redução da rigidez dos filmes produzidos à adição do EVA28 e argila cloisite 30B na matriz poliméricas do HDPE.

Aplicando o teste de Student aos valores de tensão, deformação e módulo de elasticidade para as médias amostrais das composições a base de CMC, considerando o nível de significância de 0,01, com 8 graus de liberdade, para todos os casos relacionados ao filme de CMCI24, pode-se afirmar que o mesmo apresenta comportamento mecânico equivalente ao filme de CMC, apesar dos valores médios encontrados apresentarem resultados diferentes. Assim sendo, para o caso em questão rejeita-se a hipótese experimental e aceita-se a hipótese

nula, sendo correto afirmar que as variações entre médias relacionadas são insignificantes. O resultado do teste pode ser visualizado na tabela 10.

Em relação ao comportamento mecânico do filme de CMCBen, vê-se através da aplicação do teste de Student, com as mesma condições e grau de liberdade e nível de significância aplicado a composição CMCI24, que a tensão média de ruptura não varia quando relacionadas as composição CMC e CMCBen, aceitando-se a hipótese nula e rejeitando-se a hipótese experimental, desta forma vê-se que as diferenças nos valores citados são insignificantes. Em relação aos resultados de deformação e módulo de elasticidade, o referido teste confirma a hipótese experimental, sendo correto afirmar que houve variação nas médias amostrais entre os filmes de CMC e CMCBen.

Assim sendo, observando a Tabela 11, para a composição CMCBen, vê-se tanto uma redução no módulo de elasticidade (66,6 %), como um maior alongamento na ruptura (128 %), mesmo apresentando uma tensão de ruptura equivalente ao filme de CMC, o que caracteriza a produção de um material com sensibilidade análoga em termos de tração, porém bem mais elástico e flexível que o produzido com CMC. Em relação as composição CMCI24 vê-se a produção de um material similar ao confeccionado apenas com CMC.

Tabela 8 – Aplicação do teste de Student: Qui, QuiI24 e QuiBen.

Análise entre médias amostrais	Tensão (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
Qui e QuiBen	$t = 6,38 > 3,35$	$t = 15,76 > 3,35$	$t = 2,29 > 3,35$
Qui e QuiI24	$t = 1,55 < 3,35$	$t = 5,42 > 3,35$	$t = 6,838 > 3,35$

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas das amostras de Qui, QuiI24 e QuiBen.

Filme	Força Máxima (N)	Tensão (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
QuiBen	4,03 ± 0,82	30,2 ± 4,20	7,9 ± 0,7	343,4 ± 25
QuiI24	2,77 ± 1,01	17,3 ± 5,90	4,4 ± 0,80	403,7 ± 38
Qui	2,03 ± 0,56	12,0 ± 4,80	2,1 ± 0,50	576,9 ± 42

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 10 – Aplicação do teste de Student: CMC, CMCI24 e CMCBen.

Análise entre médias amostrais	Tensão (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
CMC e CMCBen	t = 1,84 < 3,35	t = 4,75 > 3,35	t = 65,68 > 3,35
CMC e CMCI24	t = 0,64 < 3,35	t = 0,51 < 3,35	t = 3,28 < 3,35

Fonte: Autor, 2014.

Tabela 11 - Propriedades mecânicas das amostras de CMC, CMCI24 e CMCBen.

Filme	Força Máxima (N)	Tensão (MPa)	Deformação máxima (%)	Módulo de Young (MPa)
CMCBen	2,65 ± 0,68	18,48 ± 3,82	2,81 ± 0,6	368,13 ± 25
CMCI24	3,87 ± 0,64	24,21 ± 4,78	1,35 ± 0,71	1006,65 ± 38
CMC	2,80 ± 0,29	22,57 ± 3,18	1,15 ± 0,50	1102,64 ± 42

Fonte: Autor, 2014.

Na Figura 23, pode-se observar o comportamento das curvas tensão-deformação das amostras de Qui, QuiI24, QuiBen. A Figura 23 mostra que a região correspondente ao comportamento elástico do material é finalizada em 12,0 Mpa, onde a ruptura ocorre após atingir o limite de elasticidade. Esta é um comportamento típico de um material frágil e quebradiço.

O filme de QuiI24 (Figura 23 b) mostra comportamento similar ao da quitosana, com formação de um material frágil e quebradiço, cujo o comportamento elástico é finalizado em 17,3 Mpa.

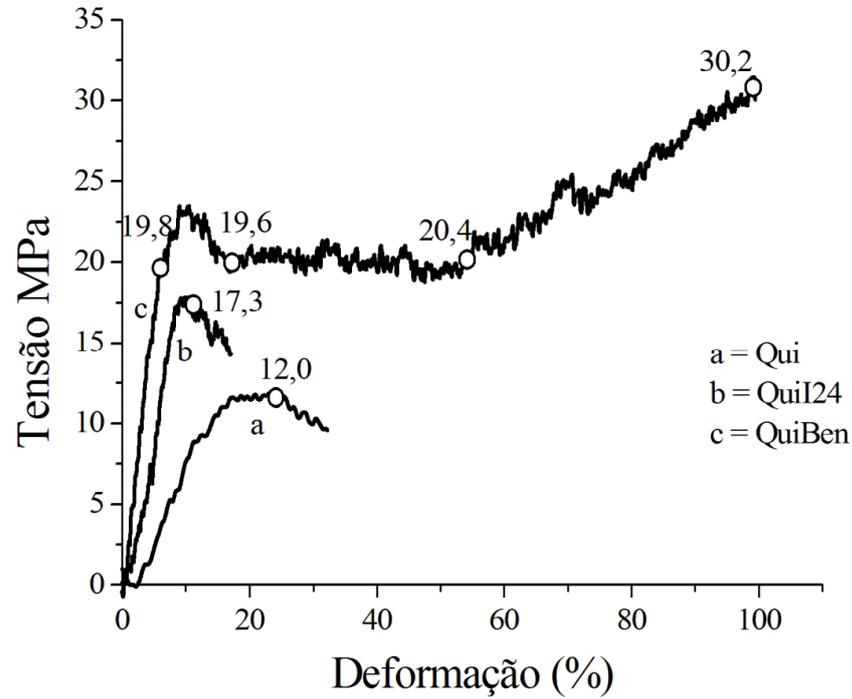
A Figura 23 c mostra que na primeira região da curva o esforço tende a ser proporcional a deformação unitária (região elástica) até a tensão de 19,8 Mpa (limite elástico). O ponto de rendimento está localizado entre 19,6 MPa e 20,4 MPa, região em que se inicia a diminuição central na seção transversal ao longo do comprimento do filme, denominado ponto de estiramento. A tensão nominal cai após o ponto de rendimento, mantendo-se constante até atingir uma faixa de 53 % de deformação, com posterior aumento da tensão até o final da curva (encruamento) e completa ruptura em 30,2 Mpa. Desta forma, o filme de QuiBen pode ser considerado um material dúctil que apresenta patamar de escoamento. Esta característica pode ser atribuída a uma maior orientação das cadeias poliméricas da quitosana, resultando em um material com maior resistência mecânica que os demais investigados.

Em relação às amostras compostas por CMC, na Figura 24, pode-se observar o comportamento das curvas tensão-deformação das amostras de CMC, CMCI24, CMCBen. Na Figura 24 a, referente à composição CMCBen, verifica-se uma região característica de deformação elástica, atingindo o limite de elasticidade ao atingir 16,9 MPa. Após o término desta, inicia-se o processo de deformação plástica permanente, porém sem a presença de pontos de encruamento. O rompimento do filme ocorre ao término da deformação plástica, 18,4 MPa, evidenciando a produção de material dúctil, porém, se a presença pontos de rendimento.

Tanto na Figura 24 b (CMC), quanto na Figura 24 c (CMCI24), observam-se apenas as regiões elásticas que se encerram, para o filme composto por CMCI24, ao receber a tensão 24,2 MPa, e para o filme composto por CMC, ao receber uma tensão de 22,5 MPa. Nas mencionadas curvas não são concebidas regiões plásticas, sendo a ruptura em ambos os casos após alcançar o limite de elasticidade, o que demonstra a fabricação de um material frágil e quebradiço, para ambas as composições.

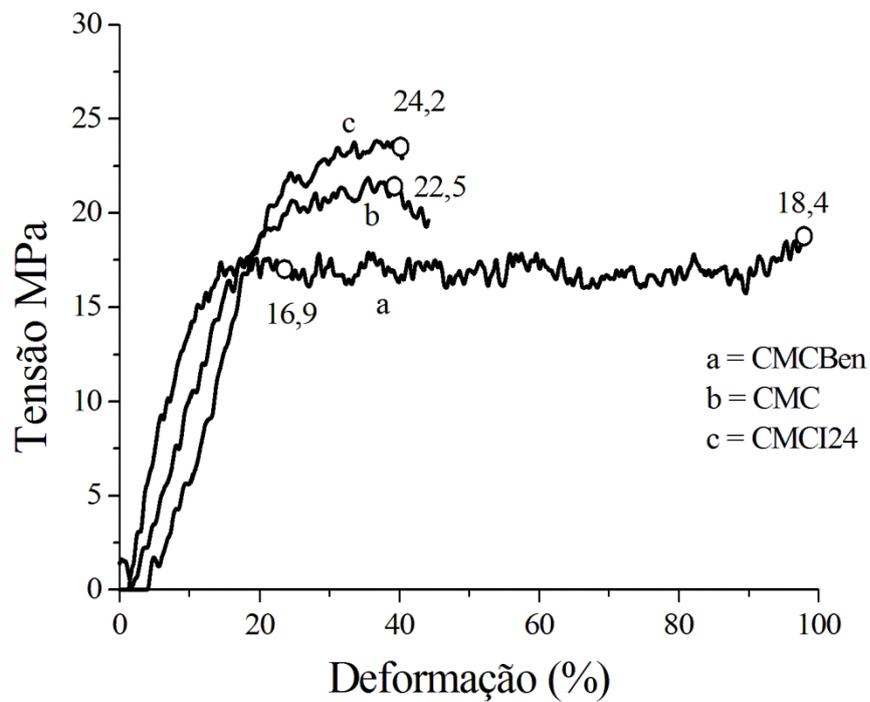
Flamingo (2012), apresentou resultados semelhantes, ao analisar a curva tensão-deformação de membranas porosas de N,O-Carboximetilquitosana/Quitosana para aplicação na prevenção de adesões pericárdicas pós-cirúrgicas, observando que a curva tensão-deformação para a amostra produzida com quitosana apresentou um caráter frágil, bem como baixo alongamento na ruptura.

Figura 23 - Curvas de Tensão / Deformação: a) Qui, b) QuiI24 e c) QuiBen.



Fonte: Autor, 2014.

Figura 24- Curvas de Tensão / Deformação: a) CMCBen, b) CMC e c) CMCI24.



Fonte: Autor, 2014.

5. CONCLUSÕES

Foram obtidos nanocompósitos poliméricos baseados nos biopolímeros: Quitosana e Carboximetilcelulose e argilas minerais. Os resultados obtidos a partir das análises de DRX mostraram que a introdução da argila juntamente com o PEG na matriz dos biopolímeros proporcionou a obtenção de uma estrutura intercalada para as composições produzidas com a argila nanomer I24 e intercalada desordenada para as produzidas com Bentonita sódica, sendo as interações avaliadas através da análise FTIR

Vê-se através das curvas TGA/DTG que a introdução da argila juntamente com o PEG na matriz dos biopolímeros proporcionou uma redução no processo final de degradação para todos os nanocompósitos produzidos, comprovando uma diminuição na estabilidade térmica e através do DSC a redução na temperatura de transição vítrea para todos os nanocompósitos.

Na medida de espessura, pode-se observar que não houve diferenças em relação a esta propriedade nas amostras com e sem as nanoargilas. A caracterização mecânica confirmou que os nanocompósitos produzidos com a argila bentonita sódica, CMCBen e QuiBen, apresentaram atributos de um material dúctil, e as demais composições analisadas apresentaram um material frágil, com diferenças insignificantes entre os filmes de CMC e CMCI24, mas com maior flexibilidade para o filme de QuiI24.

Com este estudo comprovou-se que a dispersão dos argilosminerais: bentonita sódica e nanomer I24, juntamente com o polietileno glicol na matriz polimérica da quitosana e carboximetilcelulose produziu materiais com estabilidade térmica reduzida, contrariando os resultados apresentados na literatura, que indicam um aumento na estabilidade térmica em nanocompósitos a base dos biopolímeros relatados e argilosminerais, tal resultado mostra que as propriedades do plastificante em questão prevaleceram em relação às da nanoargilas.

Compilando todos os resultados apresentados, sugere-se que os nanocompósitos produzidos com QuiBen e CMCBen apresentam-se dentro dos padrões aceitáveis para fabricação de embalagens de acondicionamento de alimentos e composição QuiI24 que apresentou resistência mecânica similar ao filme composto pelo biopolímero, porém com maior flexibilidade pode ser aplicada a produtos do setor farmacêutico que necessitem de materiais flexíveis e frágeis.

6. PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

- *Apresentação em Congresso: Preparation of Chitosan/clay Nanocomposites using modified Organophilic Clays.* XII International Macromolecular Colloquium. 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites. Gramado, RGS - 2010. Pag. 237 - 240
- *Apresentação em Congresso: Obtenção de Nanocompósitos a partir de Quitosana e Argilas Minerais.* VI Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Natal, RN. 6p, 2011.
- *Apresentação em Congresso: Estudo da variabilidade da espessura de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis produzidos com quitosana e argilas minerais.* VII Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica. Palmas, Tocantins. 5p, 2012.
- *Artigo Técnico: Preparação e Caracterização Nanocompósitos Poliméricos Baseados em Quitosana e Argilas Minerais.* Polímeros Ciência e Tecnologia. ISSN 0104-1428. (artigo aceito, aguardando publicação).

7. PERSPECTIVAS

Com relação a trabalhos futuros envolvendo o presente tema, sugere-se que existem algumas respostas a serem investigadas, a saber:

- Variar a quantidade de plastificante e avaliar o seu efeito na flexibilidade dos filmes;
- Variar a temperatura de secagem e investigar sua influencia nas propriedades tensão *versus* deformação dos filmes;
- Caracterizar as amostras obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) associada à Difração de Raio X (DRX) para confirmar a intercalação e/ou esfoliação dos materiais produzidos;
- Avaliar a potencial biodegradabilidade dos filmes produzidos.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST, 2012. Consumo de Plástico cresce em 8,5 % em 2012. **Associação Brasileira da Indústria do Plástico**. 30 dez. 2013. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/noticias/consumo-de-plastico-cresce-85-em-2012/20130226110106_P_824>. Acesso em: 30 dez. 2013.
- ANDERSON, R.L. et al. Clay swelling - A challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews.**, vol. 98, p. 201-216, 2010.
- ARAÚJO, E.M. et al. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n° 1, p. 38-45, 2006.
- AS'HABI, L. et al. Morphological, rheological and thermal studies in melt processed compatibilized PA6/ABS/clay nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, vol. 18, p. 197-205, 2010.
- ASTM D833 - 12**: Standard Terminology Relating to Plastics”, ASTM (2012).
- ASTM D6988 - 08**: Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens”, ASTM (2008).
- ASTM D882 - 10**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”, ASTM (2010).
- AVELLA, M. et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chem.**, v. 93, n. 3, p. 467-474, 2005.
- BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, vol. 52, p. 264-268, 2006.
- BRAGANÇA, F.C. **Nanocompósitos poliméricos com argila preparados a partir de dispersões aquosas**: efeito dos contra-íons e autoadesão. 2008. 198 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.
- BORSCHIVER, S.; ALMEIDA, L. F. M.; ROITMAN, T. Monitoramento Tecnológico e Mercadológico de Biopolímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, n° 3, p. 256-261, 2008.
- BAUMHARDT NETO, R.; Raio X. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. P. 41-60.
- BEYER, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. **Plastics Additives & Compounding**. p. 22-28, October, 2002.
- BEYER, G. Nanocomposites – a new class of flame retardants. **Plastics Additives & Compounding**, p. 16-21, March/April, 2009.

BOTELHO, K. T. **Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno**. 2006. 81 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2006.

BRUKER AXS. Difração de Raios X. Disponível em:
<http://www.bruker.com.br/axs/difracaoRaiosX.html>. Acesso em 05 de julho de 2014.

Callister, W.D. *“Materials Science and Engineering”*. Wiley, NY (1997).

CANTO, L. B.; PESSAN, L. A. Resistência à tração, flexão e compressão. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. P. 342-351.

CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos polímeros*. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARVALHO, T.V. **Biomateriais à base de Quitosana de Camarão e Bactérias para remoção de Metais Traços e Petróleo**. 2006, 117f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2006.

CASARIEGO, A. et al. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. **Food Hydrocolloids**. vol. 23, p. 1895-1902, 2009.

CORRELO, V.M. et al. Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends. **Materials Science and Engineering**. vol. A 403, p. 57-68, 2005.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers; **Progress in Polymer Science**. Vol. 23, p. 1273–1335, 1998.

EL-SAYED, S. et al. DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethylcellulose / polyvinyl alcohol blends. **Physica B**, vol. 406, p. 4068–4076, 2011.

FERNANDES, S.C.M. et al. Transparent chitosan films reinforced with a high content of nanofibrillated Cellulose. **Carbohydrate Polymers**, vol. 81, p. 394–401, 2010.

COELHO FILHO, P. R. **Comportamento dos Termoplásticos POM e PBT em contato com combustíveis**. 2002, 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Pontifícia Universidade Católica, Belo Horizonte, MG, 2002.

FLAMINGO, A. **Membranas Porosas de N,O-Carboximetilquitosana/Quitosana para Aplicação na Prevenção de Adesões Pericárdicas Pós-Cirúrgicas**. 2012. 141 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2012.

FORTE, M.M.C.; BRITO, K.J.S.; JÚNIOR, J.G. Avaliação do efeito de nanoargila modificada na vulcanização de SBR através da curva reométrica e DSC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2009, Foz do Iguaçu, PR. CBPol. 2009.

- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, vol.29, n.4, p. 811-816, 2006.
- GARCIA, C.H. Tabelas para classificação do coeficiente de variação. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, (Circular técnica, 171). 12p. Piracicaba, SP, Brasil, nov. 1989.
- GUI, Z. et al. Novel polyethylene glycol-based polyester-toughened polylactide. **Materials Letters**, vol. 71, p. 63–65, 2012.
- HAN, Y. et al. Preparation and characterization of chitosan–clay nanocomposites with antimicrobial activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 71, p. 464-467, 2010.
- HASSOUNA, F. et al. New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion. **European Polymer Journal**, vol. 47, p. 2134–2144, 2011.
- HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 2, p. 107-114, 2003.
- HOSOKAWA, J. et al. Biodegradable film derived from chitosan and homogenized cellulose. **Industrial Chemistry Research**, vol. 29, p. 800-805, 1990.
- ISMAIL, Y.A. et al. Electrochemical actuation in chitosan/polyaniline microfibers for artificial muscles fabricated using an in situ polymerization. **Sensors and Actuators B: Chemical.**, vol. 192, p. 834-849, 2008.
- KAKIAGE, M.; ANDO, S. Effects of Dispersion and Arrangement of Clay on Thermal Diffusivity of Polyimide-Clay Nanocomposite Film. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 119, p. 3010–3018, 2010.
- KASIRGA, Y.; ORAL, A.; CANER, C. Preparation and Characterization of Chitosan/Montmorillonite-K10 Nanocomposites Films for Food Packaging Applications. **Polymer Composites**, vol. 33, p. 1874-1882, 2012.
- KOCHUMALAYIL, J.J. et al. Bioinspired and Highly Oriented Clay Nanocomposites with a Xyloglucan Biopolymer Matrix: Extending the Range of Mechanical and Barrier Properties. **Biomacromolecules**, vol. 14, p. 84-91, 2013.
- KARIMAN, M.; SALMAWI, E.; IBRAHIM, S. M. Characterization of Superabsorbent Carboxymethylcellulose/Clay Hydrogel Prepared by Electron Beam Irradiation. **Macromolecular Research**, vol. 19, Nº. 10, p. 1029-1034, 2011.
- KATTI, K.; KATTI, D. R.; DASH, R. Synthesis and characterization of a novel chitosan/montmorillonite/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering. **Biomedical Materials**, vol. 3, n. 3, p. 01–12, 2008.

- KHAN, A et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, vol. 90, p. 1601-1608, 2012.
- KHUNAWATTANAKUL, W. et al. Chitosan–magnesium aluminum silicate nanocomposite films: Physicochemical characterization and drug permeability. **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 393, p. 219–229, 2010.
- KWON, S.K.; KIM, D.H. Effect of Process Parameters of UV-Assisted Gas-Phase Cleaning on the Removal of PEG (Polyethyleneglycol) from a Si Substrate. **Journal of the Korean Physical Society**, vol. 49, n. 4, p. 1421-1427, 2006.
- KREDATUSOVÁ, J.; BROŽEK, J. Preparation of clay mineral polymer nanocomposites by adsorption in solution. **Applied Clay Science**, vol. 63, p. 94-100, 2012.
- KRISHNAMOORTI, R; YUREKLI, K. Rheology of polymer layered silicate nanocompósitos. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, vol. 06, p. 464-470, 2001.
- LAVORGNA, M. et al. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, vol. 82, p. 291–298, 2010.
- LEBARON, P.C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, vol. 15, p. 11-29, 1999.
- LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O. ; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, vol. 54, p. 303-308, 2008.
- LEVIN, J. **Estatística aplicada a ciências humanas**. 2. ed. São Paulo: Harbra, 1987.
- LI, Z. et al. Manufacture and Properties of Chitosan/N,OCarboxymethylated Chitosan/Viscose Rayon Antibacterial Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 84, p. 2049–2059, 2002.
- LI, N.; YANLING, L.; ZHANQING, L. A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol). **Sensors and Actuators B**. Vol. 126, p. 361–367, 2007.
- LÍBANO, E.; VISCONTE, L.; PACHECO, E. Propriedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno e Bentonita Organofilica. **Polímeros**, Vol. 22, n.5, p. 430-435, 2012.
- LIU, D. et al. Fabrication and characterization of zirconium hydroxide-carboxymethylcellulose sodium/plasticized Trichosanthes Kirilowii starch nanocompósitos. **Carbohydrate Polymers**. vol. 86, p. 1699– 1704, 2011.
- LOPES, C.W. et al. Aplicação de uma Argila Organofilica na Remoção do Corante Azul de Metileno de Soluções Aquosas. **Perspectiva, Erechim**, vol. 34, n.127, p. 85-90, 2010.

LOPES, F. D. L. et al. Variabilidade do processo de fabricação de filmes plásticos flexíveis: um estudo de caso. In: XII SIMPEP, 12., 2005, Bauru, SP.

MACHADO, G. O. **Preparação e Caracterização de CMC e CMC Grafítizada**. 2000. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharias de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2000.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise Térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. P. 209-228.

MCGLASHAN, S.A.; HALLEY, P. Preparation and characterisation of biodegradable starch-based nanocomposite materials. **Polymer International**., vol. 52, p. 1767-1773, 2003.

MARINI, J. et al. Effect of EVA as Compatibilizer on the Mechanical Properties, Permeability Characteristics, Lamellae Orientation, and Long Period of Blown Films of HDPE/Clay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 118, p. 3340-3350, 2010.

MOHALLEM, D. F. et al. Avaliação do coeficiente de variação como medida da precisão em experimentos com frangos de corte. **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.**, v.60, n.2, p. 449-453, 2008.

NASCIMENTO, U. A.; TIMÓTEO, G. A.; RABELLO, M. Efeito de plastificantes à base de poliisobutenos nas propriedades físicas e mecânicas do polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.23, n.2, p. 257-261, 2013.

NAKEGAWA, N.; OGAWA, M. The intercalation of h-carotene into the organophilic interlayer space of alkyldimethylammonium montmorillonites. **Applied Clay Science**., vol 22, p. 137-144, 2002.

NANOCOR, 2014. Lit. N-609 - Nylon Nanocomposites Using Nanomer® I.24TL Nanoclay. Disponível em: http://www.nanocor.com/tech_sheets.asp. Acesso em 16 de maio de 2014.

NIU, L.; YANLING, L.; ZHANQING, L. A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol). **Sensors and Actuators B**, vol.126, p. 361–367, 2007.

NUGRAHA, E.S.; TIGHZERT, L.; COPINET, A. Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films. **J. Agric. Food Chem.** vol 53. n.10, p. 3950-3957, 2005.

NUNES, M. R. S. **Preparação e Caracterização de um Sensor Natural de pH a partir de Nanocompósitos de Polímero/Argila**. 2010. 40f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em química) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2010.

OLEWNIK, E.; GARMAN, K.; CZERWINSKI, W. Thermal properties of new composites based on nanoclay, polyethylene and polypropylene. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, vol. 101, p. 323–329, 2010

OLIVEIRA, A. F. et al. Estudos cinéticos de degradação térmica de blendas formadas por carboximetilcelulose / goma guar ou hidroxipropilmetilcelulose. in: **Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 17, p. 8191- 8200, Foz do Iguaçu - PR, Brasil, 2006a

OLIVEIRA, A. F. et al. Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Biofilmes obtidos a partir de Carboximetilcelulose e Alginato de Sódio na liberação de nutrientes, in: **Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 17,p. 7858-7869, Foz do Iguaçu - PR, Brasil, 2006b

OLIVEIRA, L.M. et al. **Ensaio para avaliação de embalagens plásticas flexíveis**. Capinas: Centro de tecnologia de embalagens – CETEA. 219p. 1996.

OSHIMA, M. **Efeitos Farmacológicos e Morfológicos do Polietilenoglicol (PEG 400) em Preparações Neuromusculares**. 2009, 87f. Dissertação (Mestrado em Farmacologia) - Universidade Estadual de Campinas, SP, 2008.

PAIVA, L.B; MORALES, A.R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 2, p. 136-140, 2006.

PAIVA, L.B; MORALES, A.R; DIAZ, F.R.V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, vol. 54, p. 213- 226, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIGES, C.D. A review on polymer-layered silicat nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, 2008.

PEELMAN, N. et al. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, vol. 32, p. 128-141, 2013.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ, F.R.V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. vol. 2, p. 01-08, 2007.

RAMOS et al. Development of novel nano-biocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging. **Food Chemistry**, vol. 162, p. 149-155, 2014.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymer and their layered silicate nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 15, p. 962-1079, 2005.

RODRIGUES, E. J. R. et al. Investigação da Influência do Processamento na Dinâmica Molecular de Nanocompósitos de Policarbonato e Argila Organofílica Obtidos via Intercalação por Fusão. **Polímeros**, vol. 22, n. 5, p. 436-439, 2012.

- RODRÍGUEZ-NÚÑEZ, J.R. et al. Chitosan/Hydrophilic Plasticizer-Based Films: Preparation, Physicochemical and Antimicrobial Properties. **J. Polym. Environ**, vol. 22, p. 41-51, 2014.
- ROSA, D. S.; BRUNO, L. M.F.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, n. 02, p. 82-88, 2001.
- ROSCA, C. et al. Interaction of chitosan with natural or synthetic anionic polyelectrolytes. 1. The chitosan–carboxymethylcellulose complex. **Carbohydrate Polymers**. vol. 62, p. 35–41, 2005.
- SANTOS, C. P. F. et al. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, vol. 48, n. 308, p. 178-182, 2002.
- SANTOS, J. E. et al. Caracterização de Quitosanas Comerciais de diferentes Origens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.
- SANTOS, H. et al. Compaction, compression and drug release properties of diclofenac sodium and ibuprofen pellets comprising xanthan gum as a sustained release agent. **Int. J. Pharm.** vol. 295, p. 15-27, 2005.
- SASAKI, J. M.; BLEICHER, L. Introdução à difração de raios-x em cristais. Disponível em: <http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>. Acesso em: 15 de maio de 2014.
- SARAZIN, F.P. et al. Potential of Ball Milling to Improve Clay Dispersion in Nanocomposites. **polymer Engineering & Science**, vol. 49, p. 651-665, 2009.
- SILVA, R. C. **Preparação e caracterização de materiais híbridos baseados em polianilina (pani), biopolímero e nanocargas minerais**. 2013, 76 f. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, AL, 2013.
- SILVA, R. C. et al. Enhancing the electrochromic response of polyaniline films by the preparation of hybrid materials based on polyaniline, chitosan and organically modified clay. **Royal Society of Chemistry**, vol. 4, p. 14948–14955, 2014.
- SUYATMA, N.E.; TIGHZERT, L.; COPINET, A. Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Thermal, and Surface Properties of Chitosan Films. **J. Agric. Food Chem**, vol. 53, p. 3950-3957, 2005.
- SRINIVASA, P.C.; RAMESH, M.N.; THARANATHAN, R.N. Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocoll**, vol. 21, p. 1113-1122, 2007.
- STOEFFLER, K.; LAFLEUR, P.G.; DENAULT, J. Effect of intercalating agents on clay dispersion and thermal properties in polyethylene / montmorillonite nanocomposites. **Polym. Eng. Sci.**, vol. 48, n. 8, p. 1449-1466, 2008.

- TAPIA, M.S. et al. Use of alginate- and gellan-based coatings for improving barrier, texture and nutritional properties of freshcut papaya. **Food Hydrocolloids**, vol. 22, p. 1493-1503, 2008.
- TANG, C. et al. Preparation and properties of chitosan nanocomposites with nanofillers of different dimensions. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 94, p. 124–131, 2009.
- TSIMPLIARAKI, A. et al. The effect of surface chemistry and nanoclay loading on the microcellular structure of porous poly (d,l lactic acid) nanocompósitos. **Journal of Supercritical Fluids**, vol. 57, n. 3, p. 278-287, 2011.
- VENDRUSCOLO, C. W. et al. Xanthan and galactomannan (from *M. scabrella*) matrix tablets for oral controlled delivery of theophylline. **International Journal of Pharmaceutics**. Vol. 296, p. 1–11, 2005.
- VOSSSEN, C.A. **Nanocompósitos de ABS / PA e argilas Organofílicas**. 2009. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, SP, 2009.
- XU, X.H. et al. Self-assembly of polyaniline-grafted chitosan/glucose oxidase nanolayered films for electrochemical biosensor applications. **J. Mater. Sci.** vol. 41, p. 4974–4977, 2006a.
- XU, Y.; REN, X.; HANNA, M.A. Chitosan/clay nanocomposite film preparation and characterization. **J. Appl. Polym. Sci.**, vol, 99, p. 1684-1691, 2006b.
- WANG, S.F et al. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 90, p. 123-131, 2005.
- WU, D.; CHANG, P. R.; MA, X. Preparation and properties of layered double hydroxide–carboxymethylcellulose sodium/glycerol plasticized starch nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**. vol. 86, p. 877-882, 2011.
- YALCIN, B.; KAKMAK, M. The role of plasticizer on the exfoliation and dispersion and fracture behavior of clay particles in PVC matrix: a comprehensive morphological study. **Polymer**. vol 45, p. 6623-6638, 2004.
- YANG, L.; PAULSON, A . T. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. **Food. Res. Int.** vol. 33, p. 563-570, 2000.
- YAVUZ, A.G.; UYGUN, A.; BHETHANABOTLA, V.R. Preparation of substituted polyaniline/chitosan composites by in situ electropolymerization and their application to glucose sensing. **Carbohydr Polym.** vol. 75, p. 712-719, 2010.