



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Medianeira
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS MEDIANEIRA**

RENATA SAVIATO DIAS

**FUNCIONALIZAÇÃO DE MONTMORILONITA COM LÍQUIDOS
IÔNICOS E APLICAÇÃO EM SISTEMA POLIMÉRICO PBAT/PLA**

DISSERTAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS
PPGTAMB

**MEDIANEIRA
2020**

RENATA SAVIATO DIAS

**FUNCIONALIZAÇÃO DE MONTMORILONITA COM LÍQUIDOS
IÔNICOS E APLICAÇÃO EM SISTEMA POLIMÉRICO PBAT/PLA**

FUNCTIONALIZATION OF MONTMORILLONITE WITH IONIC LIQUIDS AND
APPLICATION IN POLYMERIC PBAT/PLA SYSTEM

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais – PPGTAMB – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Oldair Donizeti Leite

Coorientador: Dr. Fernando Reinoldo Scremin

**MEDIANEIRA
2020**



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao autor e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

TERMO DE APROVAÇÃO

FUNCIONALIZAÇÃO DE MONTMORILONITA COM LÍQUIDOS IÔNICOS E APLICAÇÃO EM SISTEMA POLIMÉRICO PBAT/PLA

Por

RENATA SAVIATO DIAS

Essa dissertação foi apresentada às 14:00 horas, do dia sete de agosto de dois mil e vinte, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, Linha de Pesquisa Tecnologias de Tratamento e Valorização de Resíduos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Oldair Donizeti Leite (Orientador – PPGTAMB)

Prof. Dr. Fernando Reinoldo Scremin (Coorientador – PPGTAMB)

Profa. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt (Membro Interno – UTFPR)

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Membro Externo – UNIOESTE)

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa

DEDICATÓRIA

*À memória de minha avó, mulher doce e forte,
Herecka Blausius Saviato.*

AGRADECIMENTOS

A todos que de fizeram parte desta execução, direta ou indiretamente, sintam nestas palavras meu verdadeiro agradecimento por tal. Os apoios moral e técnico foram fundamentais nesta realização que envolveu momentos difíceis, mas que com vocês se tornaram superáveis. Mas, em especial, há algumas pessoas a citar.

Ainda na fase de idealização deste título, agradeço aos meus pais, Idgar e Eloisa, pelo constante suporte e incentivo ao meu aprimoramento pessoal, acadêmico e profissional. Vocês são fundamentais para tudo em minha vida.

Já ingressa na turma de 2018, agradeço ao Prof. Dr. Oldair D. Leite, meu orientador, e ao Prof. Dr. Paulo Bittencourt. Foi exatamente em um momento temido de indefinições que vocês nortearam e me auxiliaram com minha pesquisa.

Na execução, agradeço ao Prof. Dr. Fernando R. Scremin, meu coorientador, por todas as providências, o suporte técnico e os empurrões propositais, mas exatamente acertados. Acredito que foi muita sorte minha ter um orientador e um coorientador tão competentes.

Destaco também os técnicos de laboratório que me auxiliaram nas experiências e, em especial, à Paula Santos que além de compartilhar seus conhecimentos, foi uma ótima companhia nos vários dias de ensaios.

Agradeço à UTFPR e professores do PPGTAMB pelo conhecimento e estrutura ofertados que possibilitaram este desenvolvimento. Igualmente, agradeço também à UNILA, em nome de seus professores, por compartilhar de sua infraestrutura em prol do meu estudo.

Agradeço ao Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (UNIOESTE) pela doação de blenda utilizada nesta dissertação e ao Prof. Dr. Valdeilson S. Braga (UFOB) pela argila bentonítica compartilhada.

Agradeço à Fundação PTI pelas horas disponibilizadas para este fim.

E, por fim, a Deus por me permitir ter saúde durante todo este período, zelar por minha vida e fazer com que todas as sombras fossem aclaradas e que todo óbice tornasse em oportunidade.

RESUMO

DIAS, Renata Saviato. Funcionalização de montmorilonita com líquidos iônicos e aplicação em sistema polimérico PBAT/PLA. 2020. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

O impacto ambiental causado pelos polímeros de fontes fósseis incentiva o desenvolvimento de novos materiais com características que mitiguem tais danos. Neste contexto, os biopolímeros destacam-se pelo avanço atual e seus estudos que objetivam o aprimoramento de suas propriedades como a incorporação de cargas como os silicatos. Neste trabalho, filmes compósitos foram obtidos pelo método de *casting* a partir da blenda biodegradável comercial Ecovio® C2224, composta por Poli(butileno adipato co-tereftalato) e Poli(ácido láctico) (PBAT/PLA), e a argila montmorilonita (MMT) natural funcionalizada com líquidos iônicos imidazólios com três tipos de cadeias alquil: butil, octil e dodecil. Diferentes proporções (0, 2,5 e 5% m/m) entre as argilas funcionadas e a blenda Ecovio® foram obtidas em filmes e suas propriedades físico-químicas avaliados por termogravimetria (TGA), espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raio-X (DRX) e ensaios de tração mecânica. As análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) confirmou a funcionalização das argilas e a difração de raios-X (DRX) validou o aumento do espaço interplanar (d001) para todas as MMT funcionalizadas em relação à amostra tratada termicamente, contudo a expansão não foi proporcional ao número de carbonos da cadeia alquil-imidazólio. Para os compósitos, as análises de DRX e FTIR sugerem a esfoliação total nos filmes contendo MMT calcinada e de cadeia butil e perfis de intercalação para octil e microcompósito para dodecil. Por TGA, avaliou-se que as argilas funcionalizadas atuaram como barreira térmica conforme o grau de interação entre matriz/silicato e a proporção de argila. Com exceção dos filmes obtidos com argila funcionalizada com dodecil, os filmes com proporção de 2,5% de MMT indicaram melhores resultados de tração e módulo de elasticidade em comparação à blenda pura. No conjunto das análises, avalia-se que MMT naturais carecem de processos de beneficiamento a fim de mitigar efeitos adversos de seus contaminantes. Apesar da baixa capacidade de troca catiônica e sua influência na intercalação dos LI, foi possível confirmar a funcionalização da MMT. O método de *casting* apresentou-se eficiente e as proporções de 2,5% e 5% inferiram mudanças relativas significativas, com destaque para os filmes com maior interação entre carga/matriz. Considera-se a possibilidade de que o aumento da cadeia carbônica incidiu na maior impermeabilização da MMT, reduzindo a interação carga/matriz. Por fim, conclui-se que a blenda PBAT/PLA (Ecovio) pode ter suas propriedades térmicas e mecânicas aprimoradas com uso de MMT naturais funcionalizadas com LI à base de alquil-imidazólio.

Palavras-chave: silicatos, alquil-imidazólio, Ecovio, compósitos poliméricos.

ABSTRACT

DIAS, Renata Saviato. Functionalization of montmorillonite with ionic liquids and application in polymeric PBAT/PLA system. 2020. 98 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

The environmental impact generated by fossil polymers encourages the development of new materials with characteristics that mitigate such damage. In this context, biopolymers stand out for their current progress and their studies that aim to improve their properties, such as, in this case, the incorporation of fillers. In this work, composite films were obtained by the casting method from the commercial biopolymer blend Ecovio® C2224, composed of Poly(butylene adipate co-terephthalate) and Poly(lactic acid) (PBAT / PLA), and natural montmorillonite clay functionalized with ionic imidazole liquids with three types of alkyl chains: butyl, octyl and dodecyl. Different proportions (0, 2.5 and 5% w / w) between the functioning clays and the Ecovio® blend were obtained in films and their physical-chemical properties evaluated by thermogravimetry (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), diffraction of X-ray (XRD) and mechanical traction tests. Infrared spectroscopy (FTIR) analyzes confirmed the functionalization of clays and X-ray diffraction (XRD) validated the increase in interplanar space (d001) for all functionalized MMT in relation to the heat treated sample, however the expansion was not proportional to the number of carbons in the alkyl-imidazolium chain. For composites, XRD and FTIR analyzes suggest total exfoliation in films containing calcined and butyl chain MMT and intercalation profiles for octyl and microcomposite for dodecyl. The TGA results indicated that the functionalized clays acted as a thermal barrier according to the degree of interaction between matrix/filler and the proportion of clay. With the exception of films obtained with functionalized clay with dodecyl, films obtained with the proportion of 2.5% of functionalized clays showed better results in traction and elastic modulus compared to pure blend. It is estimated that natural MMTs lack processing in order to mitigate adverse effects of their contaminants. Despite the low cation exchange capacity and its influence on the intercalation of LI, it was possible to confirm the functionalization of MMT. The casting method was efficient and the proportions of 2.5% and 5% inferred significant relative changes, with emphasis on films with greater interaction between load / matrix. It is considered that the increase in the carbon chain was due to the greater waterproofing of MMT, reducing the load / matrix interaction. Finally, it is concluded that the PBAT / PLA blend (Ecovio) can have its thermal and mechanical properties improved with the use of natural MMT functionalized with LI based on alkyl imidazolium.

Keywords: silicates, alkyl-imidazolium, Ecovio, polymeric composites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do Poli(ácido láctico) (PLA).....	16
Figura 2 – Estrutura química do Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).....	17
Figura 3 – Conformações de montmorilonita modificada organicamente na matriz polimérica.....	23
Figura 4 – Estrutura das camadas de uma montmorilonita.....	27
Figura 5 – Montmorilonita modificada organicamente.....	31
Figura 6 – Orientação de íons orgânicos nas intercamadas das organomontmorilonitas.....	33
Figura 7 – Argila bentonítica natural utilizada na pesquisa.....	40
Figura 8 – Blenda PBAT/PLA utilizada como matriz polimérica.....	41
Figura 9 – Estrutura química dos Líquidos Iônicos sintetizados com diferentes tamanhos de cadeia carbônica.....	42
Figura 10 – Obtenção dos compósitos em laboratório – agitação (a.) e secagem do solvente (b.).....	44
Figura 11 – Difrátômetro com domo acoplado à amostra durante análise em altas temperaturas.....	47
Figura 12 – Texturômetro com blenda em análise (a.) e blenda ajustada nas garras do equipamento (b.).....	49
Figura 13 – Sistematização da pesquisa.....	49
Figura 14 – Distribuição granulométrica de partículas da amostra de MMT natural.....	51
Figura 15 – Curvas de decomposição térmica das amostra de MMT natural e após calcinação: termogravimétrica Tg e derivada dTg.....	52
Figura 16 – Amostras das montmorilonitas estudadas - natural (esquerda) e calcinada (direita).....	53
Figura 17 – Difrátogramas da argila natural em diferentes temperaturas.....	54
Figura 18 – Espectro de FTIR das amostras de MMT natural e calcinada.....	57
Figura 19 – Perfil de saturação da MMT natural e pós ativação térmica pelo método de azul de metileno.....	58
Figura 20 – Difrátograma das amostras de argilas natural calcinada e funcionalizadas.....	60
Figura 21 – Conformações de cadeias alquila a. curtas isoladas - monocamada lateral; b. intermediárias - pseudo-bicamada.....	62
Figura 22 – Espectros de FTIR com detalhe para bandas características dos solventes orgânicos.....	63
Figura 23 – Comparativo dos espectros de FTIR para amostras calcinada e funcionalizadas.....	64
Figura 24 – Curvas de decomposição térmica (TGA) e variação da massa em função da temperatura (-DTG) das amostras de MMT calcinada e funcionalizadas.....	66
Figura 25 – Curvas -dTg e deconvoluções das amostras funcionalizadas de MMT por líquidos iônicos.....	68
Figura 26 – Filmes compósitos a. Ecovio-MMT-2,5, b. Ecovio-MMT-5, c. Ecovio-MMT-BMIBF ₄ -2,5 e d. Ecovio-MMT-BMIBF ₄ -5.....	69
Figura 27 – Difrátogramas dos filmes Ecovio com 5% em massa das amostras de LI-MMT.....	71
Figura 28 – Difrátogramas dos filmes de Ecovio com amostra de MMT-OMIBF ₄ em proporções de 0%, 2,5% e 5% (p/p).....	73
Figura 29 – Difrátogramas dos filmes de Ecovio com amostra de MMT-BMIBF ₄ em proporções de 0%, 2,5% e 5% (p/p).....	74

Figura 30 – Destaque às bandas da blenda PBAT/PLA em espectros de infravermelho (FTIR) dos filmes compósitos com MMT em 5% p/p.	75
Figura 31 – Espectros de infravermelho (FTIR) dos filmes compósitos PBAT/PLA e MMT em 5% p/p.	76
Figura 32 – Curvas termogravimétricas dos filmes de blenda PBAT/PLA pura e compósitos de LI-MMT em proporção de 5% (p/p).	78
Figura 33 – Curvas termogravimétricas dos filmes compósitos em proporções de 2,5 e 5% de LI-MMT (p/p).	81
Figura 34 – Módulos de Elasticidade dos filmes compósitos em 2,5 e 5% de LI-MMT na blenda PBAT/PLA.	83
Figura 35 – Estudos da tração e deformação máximas para os filmes compósitos e Ecovio.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Blendas comerciais de PLA/PBAT produzidas pela BASF.	19
Tabela 2 – Propriedades da blenda polimérica Ecovio® C2224.	41
Tabela 3 – Análise granulométrica da amostra de MMT natural (triplicata).	52
Tabela 4 – Resultados da funcionalização sob o espaçamento basal das amostras de argila 4, 8 e 12.	61
Tabela 5 – Parâmetros térmicos dos filmes de blenda PBAT/PLA pura e compósitos de LI-MMT.	80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Descritivo dos Líquidos iônicos imidazólios utilizados na funcionalização da MMT.	41
Quadro 2 – Nomenclatura dos filmes compósitos obtidos.	50

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BMIBF ₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
CTC	Capacidade de troca catiônica
DMIBF ₄	Tetrafluoroborato de 1-dodecil-3-metilimidazólio
DRX	Difração de raio-X
FTIR	Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier
LI	Líquido iônico
LI-MMT	Montmorilonita funcionalizada com líquidos iônicos
MMT	Montmorilonita natural
NCP	Nanocompósitos poliméricos
OMIBF ₄	Tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio
O-MMT	Montmorilonita organofilizada
PBAT	Poli(butileno adipato co-tereftalato)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PET	Polietileno tereftalato
PHB	Poli(3-hidroxi butirato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PVC	Policloreto de vinilo
SQA	Sais quaternários de amônio
TGA	Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Polímeros e biodegradabilidade	14
2.2 Ecovio®	18
2.3 Compósitos poliméricos e a Nanotecnologia	21
2.4 Argilas	25
2.5 Funcionalização de argilas	30
2.6 Solventes orgânicos	33
2.7 A contribuição à Gestão dos Resíduos Sólidos Urbanos.....	36
3. OBJETIVOS	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 Materiais	40
4.1.1 Argila natural	40
4.1.2 Blenda polimérica PBAT/PLA	40
4.1.3 Líquidos iônicos	41
4.2 Métodos de beneficiamento e síntese	42
4.2.1 Pré tratamento.....	42
4.2.2 Síntese dos Líquidos Iônicos	42
4.2.3 Funcionalização da Montmorilonita	43
4.2.4 Preparação do compósito por <i>Casting</i>	43
4.3 Métodos de caracterização.....	44
4.3.1 Capacidade de Troca de Cátions e Granulometria	44
4.3.2 Termogravimetria (TGA)	45
4.3.3 Difração de Raio-X (DRX)	46
4.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	47
4.3.5 Tração	48
4.4 Sistematização da pesquisa	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Caracterização da argila natural.....	51
5.1.1 Caracterização Granulométrica	51
5.1.2 Caracterização Térmica	52
5.1.3 Caracterização Estrutural.....	54
5.1.4 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica.....	58
5.2 Caracterização das montmorilonitas funcionalizadas	59
5.2.1 Caracterização Estrutural.....	59
5.2.2 Caracterização Térmica	65

5.3	Caracterização dos filmes compósitos PBAT/PLA e LI-MMT.....	68
5.3.1	Análise visual dos filmes	68
5.3.2	Caracterização Estrutural.....	70
5.3.3	Caracterização Térmica	78
5.3.4	Caracterização Mecânica	82
6	CONCLUSÕES.....	86
	REFERÊNCIAS	88

1. INTRODUÇÃO

Na modernização ocorrida no Brasil nos anos 50, houve a popularização dos polímeros que até o presente vem expandindo suas aplicações nas mais variadas tarefas rotineiras até usos específicos de alto desempenho. Contudo, os atuais quesitos de sustentabilidade, sejam econômicos ou ambientais, incentivam a busca por novos tipos de materiais, alternando a fonte fóssil predominante na área dos polímeros (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011). Especificamente no quesito ambiental, a premência refere-se à materiais que minimizem impactos nocivos ao meio ambiente, desde sua extração e industrialização até sua destinação final pós-consumo (TRI PHUONG; GILBERT; CHUONG, 2008). Os chamados polímeros verdes, advindos de fontes renováveis, surgem como opção na minimização de impactos ambientais e são foco de estudos de aprimoramento de propriedades desses materiais.

Polímeros, naturais ou artificiais, apresentam potencial de avanço no campo da ciência dos materiais pelas alternativas de copolimerização, blendas e compósitos, ampliando suas possibilidades de aplicações comerciais de baixo custo até de engenharia (RAY; BOUSMINA, 2005; COSTA; BOTELHO; PARDINI, 2011). A partir da composição de matrizes poliméricas a outros elementos e o nível de afinidade entre estes, melhorias de propriedades físicas, químicas e mecânicas podem ser obtidas no produto final (ALVES, 2017). Desta forma, torna-se possível conferir novas características aos materiais ou incrementá-las com o objetivo de ampliação de seu uso e substituição daqueles fósseis.

No quesito ambiental, destacam-se os polímeros biodegradáveis ou biopolímeros. A biodegradabilidade está condicionada à ação natural de microrganismos como bactérias e fungos na decomposição do material polimérico, não relacionada diretamente à matéria-prima, mas sim à sua estrutura química (ASTM, 2004; SIEGENTHALER *et al.*, 2011). Polímeros biodegradáveis advém, dentre outras, de fontes renováveis como por exemplo milho e celulose e, por isso, são considerados mais favoráveis ambientalmente e sustentáveis (RAY; BOUSMINA, 2005). Ademais desta característica, ressalta-se a compostabilidade, capacidade do polímero degradar-se em taxa similar à de outros materiais compostáveis e não nocivo, como propriedade importante no contexto da gestão de resíduos orgânicos

(ABNT, 2008). Os resíduos orgânicos, maior parcela da geração domiciliar, são os principais responsáveis pela formação do chorume nos aterros sanitários e seu acondicionamento para coleta seletiva em sacolas convencionais é um obstáculo ao tratamento por compostagem. Assim, a utilização de sacolas compostáveis igualmente eficientes apresenta-se como solução para este resíduo (TAIATELE JUNIOR *et al.*, 2017).

Quanto a parcela de resíduos secos recicláveis, a crescente utilização industrial de polímeros fósseis acarreta em igual proporção de seu descarte pós-consumo de longo prazo de decomposição no meio ambiente (DE PAULA; MANO, 2012). Assim, avalia-se que biopolímeros de fontes renováveis contribuem positivamente no equilíbrio ambiental desde suas matérias-primas até a destinação final. Alguns biopolímeros, como poli(ácido láctico) e polihidroxibutirato, apresentam grande potencial para substituição aos fósseis com variadas pesquisas de modificação dos biopolímeros (BRITO *et al.*, 2011). O reforço de propriedades pode ser obtido por meio de composições de materiais de mesma natureza, como no caso de blendas poliméricas, e também com diferentes tipos de materiais, como nos compósitos de carga/matriz.

Com maior disponibilidade no mercado entre os biodegradáveis e numerosos estudos, o Poli(ácido láctico) (PLA) é um poliéster derivado totalmente de fonte renovável e classificado também como compostável (ALVES, 2017; SHAHLARI; LEE, 2012). Aliado às suas técnicas convencionais de produção, atrelam ao biopolímero um custo relativamente baixo e elevada resistência mecânica, com aplicações médias às embalagens (SOUZA *et al.*, 2014; FREITAS *et al.*, 2017). Entretanto, o PLA possui baixas flexibilidade e resistência térmica, gerando fragilidade inerente e baixa tenacidade e limitando aplicações de elevado desempenho e em larga escala (SIEGENTHALER *et al.*, 2011; FREITAS *et al.*, 2017).

A fim de seu reforço perante os de base fóssil, estudos de composição do PLA objetivam sua incorporação à outras resinas biodegradáveis e não biodegradáveis, compostos e/ou pela dispersão de micro e nano-reforços (ALVES, 2017). Dentre as opções, o Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), copolímero fóssil e também biodegradável, destaca-se na composição com o PLA por conferi-lo resistência e flexibilidade (SIEGENTHALER *et al.*, 2011). O PBAT é uma resina comercialmente atraente por suas propriedades de alta elasticidade, resistência ao desgaste e à fratura, resistência à água e ao óleo e biodegradável sob compostagem e sua forte

propriedade de alongamento (700%) (SHAHLARI; LEE, 2012). Entretanto, sua baixa resistência à tração (32MPa), alto custo de produção e dependência de recursos petrolíferos como matéria-prima gera limitações na aplicação desse polímero (SHAHLARI; LEE, 2012).

A blenda polimérica PBAT/PLA, desenvolvida e registrada pela BASF com o nome Ecovio®, se apresenta como uma alternativa de polímero biodegradável, que apresenta várias possibilidades de aplicação como: filmes plásticos, produção de sacolas plásticas compostáveis, para utilização de mantas na agricultura, cápsulas de café, embalagens baseadas em papel e cartão e utensílios de mesa descartáveis como copos, pratos de papel ou papel de embrulho e peças moldadas em espuma (BASF, 2020). As diferentes características desejadas dos produtos são decorrentes da síntese e forma de processamento utilizado na produção. Em termos gerais, a porcentagem de PLA no Ecovio® está relacionado a resistência mecânica; e, o PBAT a comportamento elástico da blenda, quando comparado ao PLA puro (FREITAS *et al.*, 2017).

Ainda que a blenda de PBAT/PLA seja eficiente na redução da rigidez, sua baixa propriedade de barreira requer estudos focados na modificação da permeabilidade do PBAT, principalmente pela incorporação de nanocargas que melhoram as propriedades dos biodegradáveis (FALCÃO *et al.*, 2017; SIEGENTHALER *et al.*, 2011). Dentre tais, destaca-se otimização da estabilidade térmica, propriedades de barreira a gás, resistência, viscosidade e taxa de biodegradação, descrevendo-os como compósitos verdes ecológicos principalmente em sistemas nanométricos (até 100 nm) (LIVI *et al.*, 2010; RAY; BOUSMINA, 2005).

Em nanocompósitos poliméricos, a transferência de propriedades entre os materiais combinados é condicionada pela dinâmica da nanoescala das cargas e, por isso, são considerados uma nova classe de materiais, diferentemente de microcompósitos (PAUL; ROBESON, 2008; TRI PHUONG; GILBERT; CHUONG, 2008). A fim desta transferência, polímeros termoplásticos, termofixos ou elastômeros são associados à nanopartículas como argilas e nanotubos de carbono com o propósito de avanço como novo material (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; PAUL; ROBESON, 2008).

As argilas bentoníticas têm sido comumente incorporadas na composição com polímeros pela disponibilidade e custo acessível, dimensões e capacidade de delaminação, resistência térmica e de atrito (LIVI *et al.*, 2010; PAIVA; MORALES;

DIAZ, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008). Dentre os diversificados estudos sobre argilas, a Montmorilonita, principal constituinte das rochas bentonitas, destaca-se na composição à polímeros devido à sua alta capacidade de troca catiônica, de inchamento e de adsorção, alta área superficial, plasticidade e propriedades reológicas (LESZCZYŃSKA *et al.*, 2007; PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008; ALVES, 2017). Suas principais aplicações são como trocador de íons, controle reológico, clarificantes industriais, adsorventes em aterros sanitários, fluidos de perfuração em petrolíferas e suporte catalítico (BEALL; GOSS, 2004; SILVA; FERREIRA, 2008; HU *et al.*, 2013). Tal popularidade advém ainda do apelo por sustentabilidade sobre processos, sendo materiais naturais com versatilidade de aplicações, abundantes e de baixos custos (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). O Brasil é um dos principais produtores mundiais de bentonitas, contudo não há fontes comerciais de argilas padronizadas no país (CAVALCANTI *et al.*, 2014; ALVES, 2017).

Entretanto, a aplicação de argilas em nanocompósitos poliméricos geralmente requer processos de beneficiamento do material natural como purificação, ativação e modificação química superficial (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Tal etapa, chamada de funcionalização, objetiva compatibilizar as naturezas da argila e do polímero, tornando a superfície do material natural para organofílica e compatível à matriz polimérica por processos químicos (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011; PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). A troca catiônica com solventes orgânicos é o método predominante adotado, variando-se o método de modificação, o solvente orgânico e sua proporção, influentes das propriedades finais (HA; XANTHOS, 2009; ALVES, 2017).

Dentre os solventes orgânicos utilizados para funcionalização, sais quaternários de amônio possibilitam elevado espaçamento basal ao silicato, contudo reduzem a estabilidade térmica final do compósito e podem ser tóxicos a depender do processo em comparação a, por exemplo, surfactantes a base fosfônio e imidazólio (LESZCZYŃSKA *et al.*, 2007; ALVES, 2017; LIVI *et al.*, 2011). Destacam-se então os Líquidos Iônicos, sais não nocivos ao meio ambiente e com propriedades térmicas superiores e maior capacidade de controle do equilíbrio hidrofílico (HA; XANTHOS, 2009; LIVI *et al.*, 2011). Além desta, outras vantagens deste material são baixa volatilidade e inflamabilidade, afinidade com matérias orgânica e inorgânica e facilitador de polimerização e interação de fases (AWAD *et al.*, 2014; BARBOSA *et al.*, 2006; VILLASBOAS *et al.*, 2015; HA; XANTHOS, 2009). Por seu caráter de solvente

verde ou ambientalmente favorável, estudos avançam na compreensão de seus efeitos nas propriedades finais de argilas e compósitos poliméricos (PUCCI *et al.*, 2012).

Favorável também às premissas ambientais, a incorporação de um material natural em compósitos poliméricos ameniza pressões de preservação ambiental (TRI PHUONG; GILBERT; CHUONG, 2008). Além da comentada vantagem à gestão dos resíduos orgânicos, a incorporação de cargas naturais pode incrementar as propriedades de compostabilidade dos biopolímeros (FREITAS *et al.*, 2017; TAIATELE JUNIOR *et al.*, 2017). Todavia, para compósitos pós-uso, deve-se analisar as rotas de reciclagem ponderando sobre sua durabilidade, processamento e disposição final (MAJKA *et al.*, 2016).

Esta pesquisa objetivou a análise das propriedades térmicas, mecânicas e estruturais de compósitos obtidos por *casting* entre a matriz polimérica da blenda PBAT/PLA e uma argila natural montmorilonítica funcionalizada a partir de líquidos iônicos à base de imidazol, investigando o papel destes sais verdes. A partir do avanço nos estudos de beneficiamento de argilas naturais para composição com biopolímeros e melhoramento das propriedades do material final, contribui-se para o aumento do espectro de mercado e ainda com a minimização dos impactos ambientais negativos atrelados aos polímeros convencionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão objetivou detalhar, fundamentada em literaturas análogas, o processo de composição de argilas e matrizes poliméricas, caracterizando desde os métodos de beneficiamento do material natural até a compreensão da relação entre as fases (carga/matriz) observadas em compósitos. Uma discussão acerca do uso e dos impactos dos plásticos no meio ambiente e o contraponto entre polímeros biodegradáveis e aqueles de origem fósseis é realizada a fim de caracterizar o cenário atual e compreender as vantagens do avanço dos materiais verdes.

2.1 Polímeros e biodegradabilidade

Do grego *plastokós*, plástico significa adequado à moldagem e, atualmente, é indispensável do estilo de vida moderno (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014). Desta característica, pesquisas e indústrias exploram este tipo de polímero na busca por novas condições e propriedades, ativando-o com partículas ou elementos para melhorar a rigidez, propriedades de barreira, resistência ao fogo e ignição ou simplesmente reduzir custos (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Contudo, faz-se necessário avaliar e ponderar sobre o tipo do polímero, a carga preenchedora e possíveis ônus, como fragilidade ou opacidade. Virgens ou em pós-consumo, os polímeros podem ser agregados à um ou mais elementos por variados procedimentos e originam compósitos caracterizados por apresentarem fases distintas microscópicas e propriedades de ambos seus constituintes, objetivando aprimorá-lo (MAJKA *et al.*, 2016). Compreender a natureza dos polímeros permite compatibilizá-los às partículas e aditivos.

Polímeros são macromoléculas formadas por unidades simples (meros) com ligações covalentes em repetições iguais ou de variadas espécies (copolímeros); sua estrutura pode ser linear, ramificada ou em rede com a presença dos formaldeídos; podem ser naturais ou sintéticos; sua polimerização pode ser por adição, condensação ou por sua modificação; para engenharia, termoplásticos ou termorrígidos. Dos naturais, exemplifica-se com algodão, madeira, cabelos e látex; dos sintéticos, aqueles obtidos por meio de reações químicas como o Polietileno (PE), o Polietileno tereftalato (PET) e o Policloreto de vinilo (PVC).

Outra denominação discutida em estudos e decisória refere-se ao tipo da matéria-prima e sua degradação, classificando os polímeros como biodegradáveis ou não-biodegradáveis. De fato, é verificada certa correlação entre a biodegradabilidade de polímeros e fontes renováveis de insumos, contudo há outros fatores que definem a capacidade de biodegradação de um material. Siegenthaler *et al.* (2011) comentam que essa pré-concepção advém do ciclo natural de geração e degradação de biomassa, no entanto, a biodegradação não depende da origem ou da base da matéria-prima de uma substância, mas é sim determinada por sua estrutura química.

Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), órgão normatizador, a biodegradabilidade está condicionada à ação natural de microrganismos como bactérias, fungos e algas e macrorganismos na decomposição do material polimérico em compostos de baixa massa molar (ASTM, 2004; DE PAULA; MANO, 2012). Então, a depender da estrutura química apresentada pelo material, torna-se possível a sua degradação por organismos naturais, sendo fatores influentes: a existência de ligações oxidáveis ou hidrolisáveis; a configuração da estrutura cadeia polimérica; a proporção de constituintes hidrofóbicos e hidrofílicos; a flexibilidade de sua forma e estrutura (DE PAULA; MANO, 2012); além de condições físicas como calor, luz UV, umidade e oxigênio também são influem na biodegradação. Os gerados compostos retornam aos ciclos naturais, após mineralizados, como do carbono e do nitrogênio.

Desta forma, a base ou fonte dos polímeros referem-se à origem de suas matéria-prima, enquanto a propriedade de biodegradação concerne sobre o fim da vida útil dos materiais que podem advir de fontes renováveis ou não, mas ambos metabolizados por microrganismos (SIEGENTHALER *et al.*, 2011). Brito *et al.* (2011) comentam e esclarecem sobre as classificações modernas dos polímeros, indicando a denominação de: biopolímeros àqueles que advém de fontes e recursos naturais renováveis, ecologicamente corretos; polímeros verdes àqueles que, em síntese, processamento ou degradação, produzem menor impacto ambiental devido à avanços tecnológicos; e diferenciando-os dos biodegradáveis, em consonância ao descrito (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014).

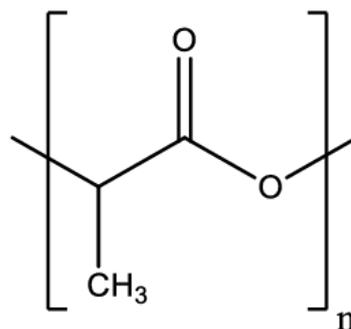
Mas há também autores que discordam do termo, como para Flemming (1998) que afirma ser um processo de biodeterioração, onde microrganismos colonizam o polímero formando biofilmes e danificam sua superfície levando a decomposição do material, seja por razões desde alteração de propriedades da superfície até acumulo

de água. Efetivamente, a degradação do polímero refere-se a perda de propriedades físicas por cisão da cadeia polimérica, decorrente de determinados fatores como o seu método de processamento, massa molar e efeitos ambientais de tempo, temperatura e do meio (DE PAULA; MANO, 2012). Contudo, ainda que haja incertezas quanto as classificações, é certo que biopolímeros e biodegradáveis são opções relevantes no atual cenário ambiente e dignas de desenvolvimento.

Neste trabalho nomeada como biodegradáveis, esta classe de polímeros pode ser originada de fontes fósseis como derivados do petróleo a poliéster amida, copoliéster alifático ou aromático, e de fontes renováveis: vegetais como milho, celulose, batata, cana-de-açúcar; por síntese de bactérias como o ácido valérico; e animais, como quitosana, quitina e proteínas (BRITO *et al.*, 2011). Em especial, monômeros e seus respectivos polímeros biodegradáveis provenientes de fontes renováveis estão à frente no quesito sustentabilidade ambiental seja por sua fonte de menor impacto ambiental, seu balanço positivo de dióxido de carbono e a possibilidade de um ciclo de vida fechado (RAY; BOUSMINA, 2005).

Com maior disponibilidade no mercado entre os biodegradáveis e considerado promissor, o PLA é um poliéster linear alifático, termoplástico e com uma cadeia de alto peso molecular que lhe confere caráter moderadamente polar (Figura 1 – Estrutura química do Poli(ácido láctico) (PLA).) (LIM *et al.*, 2002). Produzido por síntese química do ácido láctico obtido da fermentação bacteriana de glicose extraída do milho e classificado também como compostável (SIEGENTHALER *et al.*, 2011; SOUZA *et al.*, 2014; DE PAULA; MANO, 2012). Aliado à técnica convencional de produção de baixo consumo energético, atrelam ao biopolímero um custo relativamente baixo, elevada resistência mecânica e alto módulo de elasticidade (SOUZA *et al.*, 2014).

Figura 1 – Estrutura química do Poli(ácido láctico) (PLA).



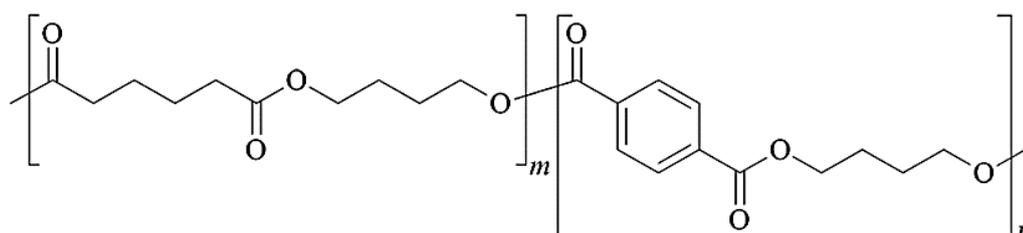
Fonte: Autoria própria (2020).

Sua aplicação mais comum é no setor de embalagens desde filmes, bandejas e sacos de lixo biodegradáveis até outras aplicações como cápsulas de fertilizantes agrícolas (SOUZA *et al.*, 2014; SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014). Entretanto, o PLA apresenta limitações uso devido, principalmente, à sua fonte originária. Por sua baixa resistência térmica e baixa temperatura de deformação térmica, torna-se inapropriado seu uso em micro-ondas por exemplo, enquanto sua baixa propriedade de barreira diminui sua função como embalagens, recipientes e filmes, e igualmente sua fragilidade e baixa resistência ao impacto, além de sua elevada flamabilidade que restringe à tais demandas (ALVES, 2017).

A fim de minimizar suas limitações e reforçar características que garantam a sua competição com polímeros de base fóssil, estudos de composição e incorporação para modificação do PLA são desenvolvidos por mistura com outras resinas biodegradáveis e não biodegradáveis (ALVES, 2017). Em uma relação mutua, o desenvolvimento de blendas poliméricas pode auxiliar na amplificação do uso de seus componentes (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014).

O PBAT, copolímero randômico fóssil e também biodegradável, destaca-se na composição com o PLA por conferi-lo resistência e flexibilidade (SIEGENTHALER *et al.*, 2011). Plástico sintético flexível e considerado promissor para a indústria, atende tanto quesitos ambientais por sua fração alifática degradável, quanto boa resistência mecânica semelhante à do polietileno por sua parte aromática (FALCÃO *et al.*, 2017). Especificamente, sua biodegradabilidade está atrelada ao grupo adipato de butileno (Figura 2) e suas estabilidade e propriedades mecânicas ao grupo tereftalato, resultando em fortes propriedades de alongamento (700%), mas resistência à tração relativamente baixa (32MPa) (SHAHLARI; LEE, 2012).

Figura 2 – Estrutura química do Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT).



Fonte: Autoria própria (2020).

Dentre suas principais características, citam-se a alta resistência e flexibilidade ao derretimento, alto alongamento na ruptura e boa processabilidade alta elasticidade, resistência ao desgaste e à fratura, resistência à água e ao óleo e

biodegradabilidade total sob condições de compostagem (SHAHLARI; LEE, 2012). Comercialmente atraente, o PBAT destaca-se na produção de filmes biodegradáveis para embalagens, particularmente de alimentos, e filmes agrícolas e sacos de lixo. No entanto, seu custo elevado de produção, matéria-prima envolvendo recursos petrolíferos e baixo módulo restringem determinadas aplicações (SHAHLARI; LEE, 2012). Também por sua baixa propriedade de barreira do PBAT, estudos visam a modificação da permeabilidade do mesmo, como no caso das blendas ou principalmente pela incorporação de nanocargas (FALCÃO *et al.*, 2017).

2.2 Ecovio®

O Ecovio®, blenda polimérica polar comercializada pela BASF, é constituído por PLA, um poliéster alifático e linear, e de Ecoflex®, um copolímero aleatório de PBAT constituído por ácido adípico, 1,4-butanodiol e ácido tereftálico, obtidas a partir de matérias-primas renováveis à base de milho. Siegenthaler *et al.* (2011) citam que o blend entre os dois poliésteres termoplásticos completamente diferentes, sendo o PLA rígido e quebradiço e o PBAT macio e flexível, torna-se disponível criar um conjunto de propriedades diferentes ao material final, em função das proporções de cada polímero.

Shahlari e Lee (2012) comentam que a mistura de polímeros biodegradáveis pode modificar ou ainda aprimorar as propriedades de biodegradabilidade originais. Assim, blendas de PBAT/PLA exibem maior alongamento na ruptura, contudo menor resistência à tração em relação ao PLA puro pela ductilidade do PBAT (FREITAS *et al.*, 2017). Desde o 1990, a BASF comercializa a blenda com o nome Ecovio® (SIEGENTHALER *et al.*, 2011).

Em sua linha, o Ecovio® apresenta uma série de misturas e composições que o garante grande aplicação na indústria de polímeros, variando propriedades químicas, físicas e mecânicas, como demonstrado na Tabela 1. Além destas, outra preeminência da blenda é sua característica biodegradável e compostável, atendendo normas de órgãos internacionais, como americanos e europeus (BASF, 2020). Analisando assim seus dados e resultados, avalia-se que as blendas PLA/PBAT apresentam potencial significativo como materiais de alto desempenho com a vantagem da compostabilidade. Por sua vez, motiva-se pesquisadores e engenheiros

a desenvolverem alternativas e agregar outros materiais a fim de melhorar ainda mais o desempenho e reduzir o custo deste sistema.

Tabela 1 – Blendas comerciais de PLA/PBAT produzidas pela BASF.

Mistura PLA / PBAT	Resistência à tração (MPa)	Módulo de tração (MPa)	Ductilidade (%)	Processo primário	Formulários
Ecovio [®] C2223	43	350	600	Filmes flexíveis por um processo de filme soprado	Filmes para embalagem
Ecovio [®] C2224	47	1100	440	Filmes flexíveis por um processo de filme soprado	Filmes para embalagem
Ecovio [®] C2332	37	330	540	Filmes flexíveis por um processo de filme soprado	Filmes para embalagem
Ecovio [®] F23B1	25	260	480	Filmes flexíveis por um processo de filme soprado	Filmes para embalagem
Ecovio [®] F23B1	-	2680	56	Folhas grossas usando um processo de extrusão	Copos, bandejas e outros recipientes
Ecovio [®] TA1241	37	2700	13	Folhas espessas por processo de extrusão	Copos, bandejas e outros recipientes

Fonte: BASF, 2020.

A contribuir neste equilíbrio e avanço do material, a inserção de micro e nanocargas como reforços é destaque em estudos relacionados à blenda (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014). A adição de carga à matriz PBAT/PLA finda otimizar as propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação, ademais de estudos que indicam que silicatos podem auxiliar na compatibilização e na estabilização morfológica de blendas (SHAHLARI; LEE, 2012).

Shahlari e Lee (2012) analisaram o efeito da adição de argila na morfologia e nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas da composição com PLA/PBAT. Pela caracterização, observou-se que, na ausência de argila, o PLA (fase dispersa) arranhou-se em esferas que diminuem a interação com o PBAT. Na composição, o domínio da fase dispersa foi reduzido significativamente, corroborando com a suposição de que as cargas inibem a coalescência do PLA na blenda e possibilitam uma morfologia mais coerente. Então, a argila ficou parcialmente esfoliada nas fases PBAT e PLA e principalmente nas interfases, resultando em melhoras consideráveis

na tração e flexão, refletindo no desempenho termomecânico em comparação ao PBAT puro (SHAHLARI; LEE, 2012).

Analisando especificamente a interação entre MMT e PBAT, Falcão *et al.* (2019) obtiveram filmes compósitos em 1, 3 e 5% por fusão e indicam que as cargas funcionalizadas não aumentaram a degradação do PBAT e o processo de cristalização. Avaliou-se que a presença da argila afeta a tração, ainda que com comportamento mecânico razoável, e podem favorecer a biodegradação do compósito. A composição tornou os materiais adequados para a indústria de embalagens, mantendo a propriedade de baixa permeabilidade, sendo totalmente biodegradáveis e processáveis por métodos convencionais (FALCÃO *et al.*, 2019 – Part. 2).

Ray e Bousmina (2005) realizaram uma revisão sobre o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos, gerado pela premência ambiental por novos produtos. Dentre as vantagens obtidas, elencam-se as propriedades mecânicas aprimoradas e de barreira melhoradas em relação a pequenos gases devido à presença de silicato; a estabilidade térmica aumentada pelo perfil de barreira da argila para o material em uso e também, no pós-uso, a formação de carvão; e comentam sobre a otimização da biodegradação, considerando que é possível controlar sua taxa pelo tipo de argila introduzida (RAY; BOUSMINA, 2005).

Souza *et al.* (2014) analisaram a composição especificamente com PLA e argilas organofílicas, resultando em uma estrutura intercalada referente à microcompósitos, o que condicionou a uma estabilidade térmica inferior à do polímero puro. Isto porque a estrutura intercalada indica que não houve a esfoliação da argila, influenciando no grau de troca das propriedades entre os materiais. Além disso, os agentes modificadores do silicato influenciam no grau de esfoliação da argila e também na estabilidade do compósito final (SOUZA *et al.*, 2014).

Sobre isso, Krikorian e Pochan (2003) avaliaram o efeito do modificador orgânico na dispersão da argila modificada no nanocompósito final com PLA e obtiveram morfologias totalmente esfoliadas. Os autores confirmam que a miscibilidade entre o solvente e a matriz polimérica aumenta possibilidade de esfoliação, indicando a boa interação entre os grupos hidroxilas e as ligações C=O do PLA como ponto diferencial em comparação a microcompósitos. A dispersão na faixa nanométrica possibilitou redução da cristalinidade do PLA sem alterar seu ponto de

fusão e otimização das propriedades mecânicas, resultando em um material mais rígido e ainda opticamente transparente.

Freitas *et al.* (2017) continuam a investigação desta influência avaliando extensores de cadeias (EC) nas propriedades térmicas, reológicas e morfológicas do compósito Ecovio® e montmorilonita (MMT). Os autores consideram que a incorporação de EC foi eficaz, resultando no aumento da viscosidade da blenda, da cristalinidade do PLA e na miscibilidade da blenda. A morfologia fina do compósito e a hidrólise gerada pela presença da MMT facilitaram a penetração da água, no entanto retardou a difusão dos oligômeros a serem consumidos pelos microrganismos. Igualmente Shahlari e Lee (2012), os autores concluíram ainda que a incorporação da argila reduziu significativamente o tamanho do domínio de fase dispersa, o PLA.

Mohapatra, Mohanty e Nayak (2014) analisaram também propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e outras da composição de MMT e blenda PLA/PBAT e indicam como principais condicionantes das características termomecânicas e morfológicas a razão da blenda, a conformação da MMT e o tipo de compatibilizador orgânico. Na comparação de variados tipos e composições, os autores concluem que o compatibilizador influencia na melhora da estabilidade térmica, alongamento e impacto, possibilitando diversificar suas aplicações (MOHAPATRA; MOHANTY; NAYAK, 2014).

2.3 Compósitos poliméricos e a Nanotecnologia

De forma extensiva, os polímeros têm sido aplicados em inúmeras funções em suas formas isoladas, como o PET e o Polietileno de alta densidade (PEAD), e mais recentemente de forma conjunta de mesma natureza ou associadas a outros materiais a fim da melhoria de suas propriedades intrínsecas (PUCCI *et al.*, 2012). Com o avanço no campo da ciência dos materiais, alternativas como a copolimerização, blendas e compósitos ampliaram os usos e aplicações dos polímeros (RAY; BOUSMINA, 2005; COSTA; BOTELHO; PARDINI, 2011). A copolimerização remete-se à mistura de monômeros no processo de fabricação do material, enquanto as blendas são o resultado de um processo mecânico de mistura de dois polímeros, mantendo-se a mesma natureza. Tratando-se de matrizes híbridas, nomeia-se como compósitos poliméricos os materiais que apresentam um

material/carga de diferente natureza agregado na matriz polimérica (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014).

As propriedades dos compósitos são regidas pelo método de processamento e da afinidade entre os materiais, abrangendo características físicas, químicas e mecânicas (ALVES, 2017). Também a depender da natureza da carga adicionada à matriz plástica, o compartilhamento de propriedades é potencializado, como no caso de argilas e nanotubos de carbono regidos pela dinâmica da nanoescala (PAUL; ROBESON, 2008; TRI PHUONG; GILBERT; CHUONG, 2008). Cronologicamente, a tecnologia de compósitos poliméricos é datada na década de 60, porém foi na década de 90 que pesquisas iniciaram a análise de incorporação de pequenas cargas às matrizes poliméricas, comprovando melhorias significativas e estimulando a pesquisa em nanoescala (RAY; OKAMOTO, 2003). Os atuais usos de materiais compósitos transcorrem desde indústrias a infraestruturas civis com propriedades reforçadas pelas partículas agregadas (YAZDANBAKHSH *et al.*, 2011).

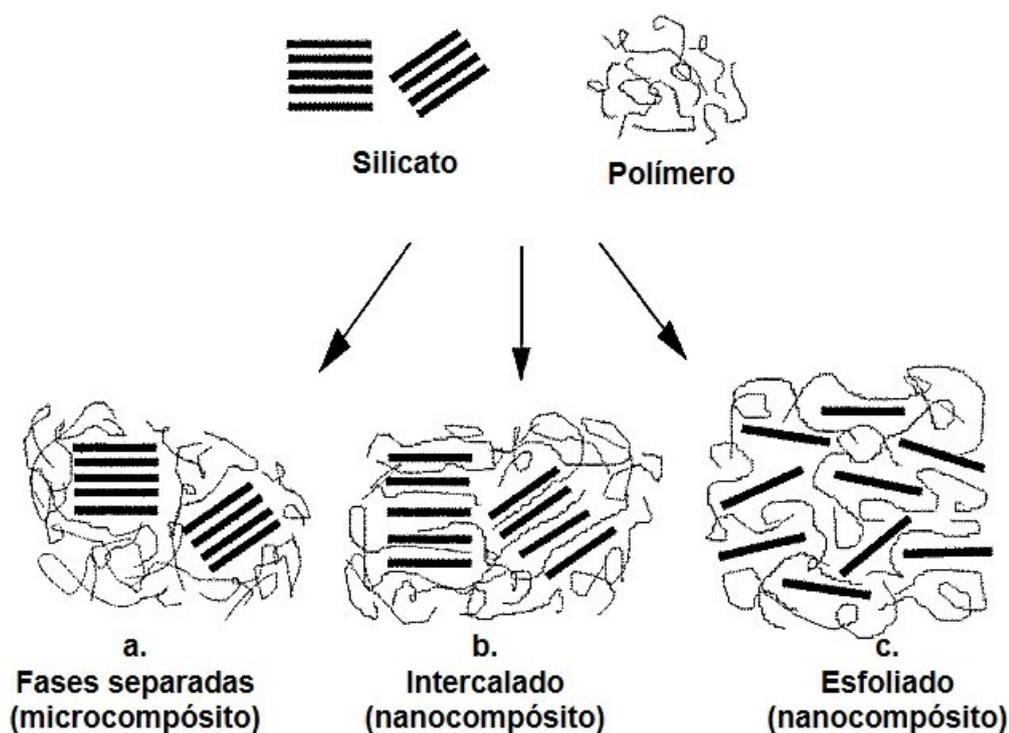
A ciência da nanotecnologia é uma das áreas mais populares para pesquisa e desenvolve-se em todas as disciplinas técnicas e abrange toda a gama de matrizes poliméricas, isto é, termoplásticos, termofixos e elastômeros (PAUL; ROBESON, 2008). Seus nanocompósitos poliméricos (NCP) são caracterizados como uma nova classe e, para tal, deve apresentar pelo menos uma dimensão nanométrica, ou seja, de até 100 nm (ALVES, 2017). No alcance da nano escala, os compósitos apresentam propriedades avançadas e novas em relação aos materiais puros como de barreira a gás, resistência térmica e mecânica e flexibilidade, ainda que com a incorporação de baixos teores de nanocargas (SANTOS *et al.*, 2016; LEITE *et al.*, 2013).

A compreensão da influência entre o tamanho das partículas e seu grau de esfoliação sobre as propriedades finais dos nanocompósitos é imprescindível, principalmente de argilas que podem conferir vantagens significativas na propriedade mecânica dos sistemas poliméricos (PAUL; ROBESON, 2008). Contudo, esta interação entre partículas e matriz polimérica pode tornar-se complexa no caso de blendas por afetarem significativamente sua morfologia e, assim, reduzindo o domínio de fase dispersa (SHAHLARI; LEE, 2012).

Basicamente, duas estruturas diferentes são possíveis para nanocompósitos com partículas minerais de argila: intercaladas ou esfoliadas; ambas coexistentes nos NCP (BOTANA *et al.*, 2010). Em casos de verificação de aglomerados de argilas na estrutura da matriz polimérica, não há de fato conformação de nanocompósitos

(DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011). Dependendo também da força das interações interfaciais entre a matriz e carga, três tipos diferentes de compósitos podem ser formados: i. compósitos convencionais, onde camadas da argila mantêm seu empilhamento (microcomposto); ii. nanocompósitos intercalados, quando há a intercalação de polímero nos espaços interlamelares com aumento da distância basal; e iii. nanocompósitos esfoliados, quando as camadas são delaminadas (PUCCI *et al.*, 2012). Relacionado principalmente às suas características e de seu solvente orgânico, a argila organofilizada preenche a matriz polimérica proporcionando-a comportamento superior térmico, mecânico e de barreira conforme apresentado na Figura 3 (WANG; SU; MAO, 2014).

Figura 3 – Conformações de montmorilonita modificada organicamente na matriz polimérica.



Fonte: Alexandre e Dubois (2000).

Ainda, para tais comportamentos superiores, nanocompósitos requerem baixos teores de materiais preenchedores entorno de 1 a 5% em massa, em contrapartida dos microcompósitos com cargas convencionais de 25 a 40% m/m (PINTO *et al.*, 2005). Neste contexto, Majka *et al.* (2016) salienta que para nanocomposições limita a 5% em massa de silicatos a fim de não acarretar ao produto final maior fragilidade, devido ao colapso das ligações entre o silicato e a matriz polimérica, gerando defeitos como rachaduras visíveis na superfície.

Para a obtenção de propriedades desejáveis, é necessário alto grau de esfoliação das camadas de argila na matriz polimérica, isto é, a separação das

camadas do silicato e a dispersão destas no polímero. Tal intercalação é governada pela compatibilidade entre as fases, determinada pela miscibilidade entre o composto de funcionalização e o polímero e destacando sua importância (ALVES, 2012).

Quanto ao método de preparação de NCP, existem três vias relevantes: Polimerização “*in situ*”; Intercalação em solução; e Intercalação no estado fundido. O método de intercalação por fusão é o mais usual, por seu baixo custo, alta produtividade e conformidade com processos industriais. Entretanto, processamento a elevadas temperaturas limita a aplicação para materiais e solventes com baixa estabilidade térmica como alquil amônio (LEITE *et al.*, 2013).

No método de intercalação em solução, a argila é esfoliada em lamelas individuais utilizando um solvente específico onde o polímero seja também solúvel para ser adsorvido sobre as camadas do silicato, sendo o solvente removido por evaporação ou outro método (SANTOS *et al.*, 2011). Seu limitante e desvantagem é o uso de grandes volumes de solventes e a restrição à polímeros solúveis. Na obtenção via polimerização *in situ* acontece quando o nanocompósito é obtido diretamente da polimerização dos monômeros simultaneamente à dispersão da argila. A grande maioria dos trabalhos que utilizam a técnica de obtenção de nanocompósitos por polimerização *in situ* o fazem por meio de polimerização em emulsão ou por meio de polimerização em massa (ARIOLI, 2009).

As argilas organofilizadas atuam como preenchedoras da matriz polimérica e transferem ao novo nanocompósito suas características intrínsecas, proporcionando o comportamento final superior: boas termoestabilidade e inflamabilidade (WANG; SU; MAO, 2014); aumento substancial em sua resistência à tração; rigidez da matriz sem reduzir seu comportamento de fratura (LIVI *et al.*, 2010); e aumentos significativos para propriedades de barreira a gases, módulo de elasticidade, resistência a solventes e ao fogo (PINTO *et al.*, 2005).

Ainda que o enfoque de estudos com polímeros convencionais fósseis seja superior aos de biopolímeros, tem se expandido pesquisas com fontes renováveis de materiais poliméricos que oferecem uma alternativa para o desenvolvimento sustentável e ecologicamente atraente (WANG *et al.*, 2005; RAY; BOUSMINA, 2005). Ray e Bousmina (2005) realizaram uma revisão dentre as pesquisas e identificaram os polímeros biodegradáveis utilizados em nanocompósitos de silicatos sendo: PLA, poli (3-hidroxi butirato) (PHB) e seus copolímeros, amido termoplástico, óleos vegetais, celulose, gelatina, quitosana, entre outros. Atualmente, a esta lista inclui-se

o PBAT (FALCÃO *et al.*, 2017), o PDLLA (DE PAULA; MANO, 2012) e a blenda PBAT/PLA (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014).

Ray e Bousmina (2005) citam que sistemas multifásicos influem na estabilidade térmica, propriedades de barreira a gás, resistência, viscosidade de fusão e taxa de biodegradação de nanocompósitos verdes, ou seja, aqueles compostos por polímero biodegradável. Sobre estes, Siegenthaler *et al.* (2011) exemplificam em seu estudo o caso da blenda PBAT/PLA que são criadas a fim de reduzir a rigidez do biopolímero e comentam que a introdução de cargas possibilita otimizar outras propriedades dos compósitos biodegradáveis. Em seu estudo, os pesquisadores analisaram a estrutura mista de quitosana, um biopolímero, e argila indicando melhora da estabilidade térmica e concluem que a dureza e o módulo elástico são gradualmente aprimorados com o aumento da concentração de argila (WANG *et al.*, 2005).

2.4 Argilas

Como material natural, as argilas são definidas como partículas terrosas de granulação fina ($\emptyset < 2 \mu\text{m}$) e abarca os silicatos, quartzo, feldspato, entre outros. Especificamente sobre os silicatos, estes são denominados argilominerais com propriedades hidrofílicas e de plasticidade (BARBOSA *et al.*, 2006). Entretanto, as ampliações de seus usos conferem-nas outras denominações como nanoargilas que tem função de carga em matrizes poliméricas, assunto crescente em pesquisa e desenvolvimento no setor tecnológico (UDDIN, 2008; VILLASBOAS, *et al.*, 2015).

Este crescimento entorno das argilas advém do também atual apelo de sustentabilidade sobre processos, por serem materiais naturais, abundantes e de baixo custo (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Seus usos em destaque são como clarificantes em processos industriais, adsorventes em aterros sanitários, fluidos de perfuração em petrolíferas e suporte catalítico (BEALL; GOSS, 2004; SILVA; FERREIRA, 2008). A versatilidade de aplicações das argilas deve-se às diversificadas características como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, entre outras, com destaque para as argilas bentoníticas (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008; ALVES, 2017).

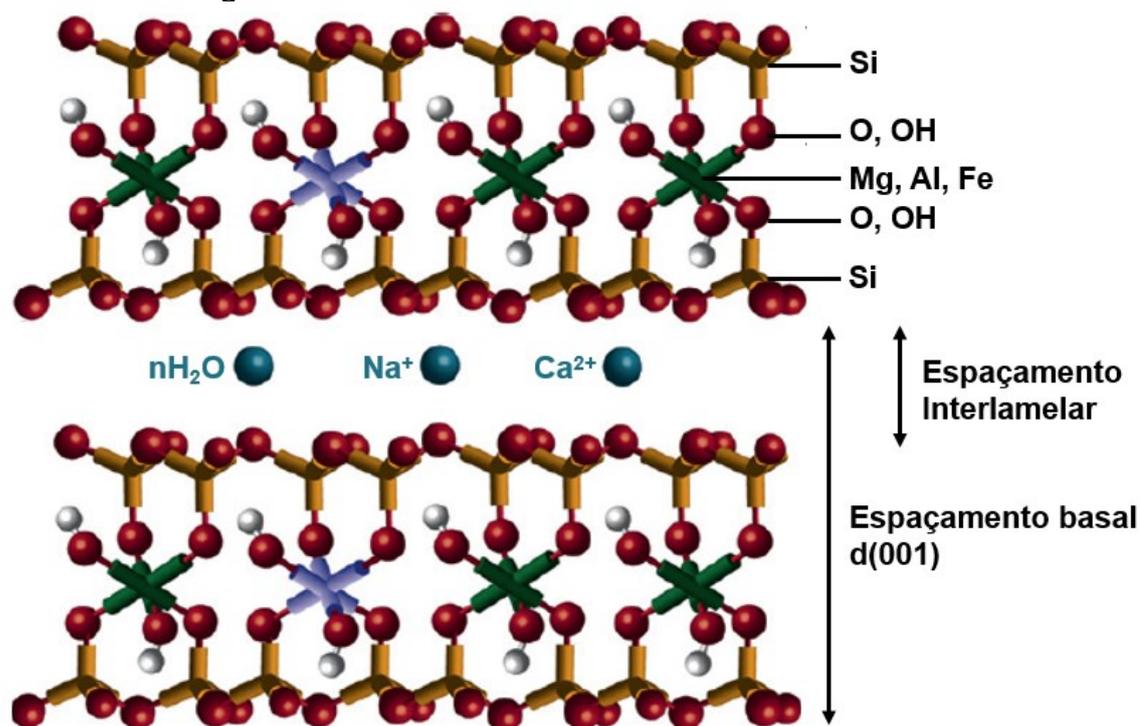
As bentonitas são rochas constituídas substancialmente pelo argilomineral montmorilonítico (85%) e tem sua estrutura estratificada entre o grupo esmectítico e dos filossilicatos (TONNESEN *et al.*, 2012). O Brasil está entre os dez principais

produtores mundiais de bentonita, sendo a maior reserva encontrada no Paraná e o estado da Paraíba responsável pela maior produção, contudo com reservas exauridas (TONNESEN *et al.*, 2012; SILVA; FERREIRA, 2008; DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011). As bentonitas naturais brasileiras, todavia, possuem contaminantes como sais inorgânicos e outros minerais como caulinita que, a depender da sua utilização, necessitam ser removidos (CAVALCANTI *et al.*, 2014).

A montmorilonita (MMT), nomenclatura usualmente respectiva a bentonita, apresenta características chaves de tixotropia e viscosidade, além de elevada capacidade de troca de cátions (CTC), de absorção e adsorção e conseqüentemente de expansão, elevada área superficial e razão de aspecto, propriedades reológicas e coloidais (ALVES, 2017; TONNESEN *et al.*, 2012). Sua estrutura cristalina, referente aos filossilicatos apresentada na Figura 4, constitui-se de camadas compostas por duas folhas de tetraedros de silício que ligam-se por meio de íons de oxigênio comuns à uma folha central de octaedros de alumínio, magnésio ou ferro (ARAÚJO *et al.*, 2006; ALVES, 2017; LESZCZYŃSKA *et al.*, 2007).

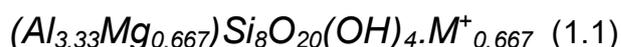
As folhas apresentam-se relativamente paralelas no plano cristalino (001), constituindo-se em estruturas laminadas (SILVA; FERREIRA, 2008). Já as camadas ou placas apresentam perfil irregular, bastante finas, se agregam durante secagem, mas têm boa capacidade de delaminação em água. Apresentam diâmetro de aproximadamente 100 nm, espessura de 0,96 a 1,4 nm (5 Å) e laterais de 30 nm a vários microns, resultando em razão de aspecto elevada (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). A distância entre cada camada, para as esmectita, é mensurada entre 10 e 15 Å (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011). O espaço interplanar é denominado de galeria ou camada interlamelar onde aloca-se cátions trocáveis como Na⁺, Ca²⁺, Li⁺ fixos eletrostaticamente (SILVA; FERREIRA, 2008).

Figura 4 – Estrutura das camadas de uma montmorilonita.



Fonte: Adaptado de Paul e Robeson (2008).

Quimicamente, as MMT são constituídas basicamente por silicatos de alumínio hidratado, ferro e magnésio, tendo fórmula química geral:



Na composição química, M^{+1} é a representação de cátions monovalentes incorporados para compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas interlamelares como Al^{3+} por Mg^{2+} ou Mg^{2+} por Li^+ , tornando-se os cátions trocáveis (LESZCZYŃSKA *et al.*, 2007). Por estarem relativamente pouco atraídos, dão origem às significativas propriedades de CTC da MMT (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). A união entre as camadas/placas da MMT é feita por forças fracas – de Van der Waals, por cátions intercalados, força eletrostática ou ligação de hidrogênio – e, por isso, são facilmente separadas por moléculas de água (UDDIN, 2008; ALVES, 2017).

O maior potencial de troca encontra-se na região interlamelar com cerca de 80% e os 20% nas superfícies laterais das camadas, variando tipicamente de 70 a 80 meq/100g (miliequivalente por 100g do argilomineral seco a 110°C) (ARAÚJO *et al.*, 2006; BARBOSA *et al.*, 2012; SILVA; FERREIRA, 2008). Estes silicatos, por conterem geralmente cátions como Na^+ ou K^+ , tornam-se compatíveis com polímeros hidrofílicos

tais como o Poli(óxido de etileno) e o Poli(álcool vinílico), ambos polares (RAY; BOUSMINA, 2005).

As características intrínsecas destes cátions trocáveis também influenciam na força de atração entre camadas de MMT e, assim, na sua capacidade de absorção de água, por exemplo. As montmorilonitas naturais brasileiras são geralmente policatiônicas cálcicas e magnesianas, isto é, seus cátions predominantes são Ca^{2+} e Mg^{2+} e apresentam um padrão de absorção de água interlamelar 20 vezes menor do que as sódicas Na^+ (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2006; ALVES, 2017). Isto porque a força de atração entre os íons de cálcio é maior que a dos íons de sódio, com menor valência, permitindo o afastamento interlamelar maior e conseqüente maior absorção do líquido imerso (TONNESEN *et al.*, 2012). Para usos industriais, utilizam-se as MMT sódicas ou modifica-se as bentonitas cálcicas por processos de beneficiamento com carbonato de sódio (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Aliando-se suas vantajosas características estruturais de intercalação e elevada capacidade de troca iônica, as argilas MMT corroboram à criação de novos materiais para usos industriais, contudo carecem de processos químicos de beneficiamento para aprimoramento de suas características (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011). Outra característica relevante das MMT é sua dimensão que varia de 2 μm a tamanhos muito pequenos como 0,1 μm em diâmetro, caracterizando como nanopartícula (UDDIN, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008). Denominadas então nanoargilas, avançam no estudo de composição de material e superam dificuldades encontradas em compósitos e microcompósitos (BARBOSA *et al.*, 2012).

Exatamente por isso, as montmorilonitas são, do grupo das argilas, as mais utilizadas para nanocompósitos poliméricos (CAVALCANTI *et al.*, 2014). Contudo, especificamente com as matrizes poliméricas, há uma incompatibilidade com as argilominerais in natura. As MMT possuem suas características hidrofílicas e alta tensão superficial, fazendo-se então necessários processos de beneficiamento a fim de concilia-la a polímeros orgânicos (ALVES, 2017). Esta modificação das argilas possibilita ainda a busca por processos e compostos que minimizem os aspectos econômicos e também ambientais agregados a material natural (VILLASBOAS, *et al.*, 2015).

Ademais, para seus usos, fatores influentes das propriedades das argilas devem ser controlados, como composição mineralógica, granulometria, teor de

eletrólitos, cátions trocáveis, sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e textura (CAVALCANTI *et al.*, 2014). Ainda, a maior parte das argilas encontram-se interstratificadas na natureza e geralmente misturadas a outros tipos microscópicos de materiais e contaminantes, requerendo processos de padronização e/ou purificação para utilização de MMT *in natura* (UDDIN, 2008). As impurezas alteram suas propriedades e, por isso, não devem exceder em 5% em massa da MMT para não desfavorecem a troca catiônica e a expansão do material (CALLEGARO, 2017).

Como dito, os processos envolvidos no beneficiamento de montmorilonitas *in natura* são a purificação; a ativação de cátions interlamelares; e a modificação química superficial (funcionalização/organofilização), preponderantes na interação em nanodimensão – etapas preparatórias para aplicações do material (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Quanto a purificação, objetiva a remoção de carbonatos, hidróxidos e matéria orgânica e o método mais aplicado é a sedimentação, dividindo-se em 2 etapas: remoção de não-esmectíticos por tratamentos físico-químicos; e fracionamento por sedimentação de partículas maiores. Estudos de purificação relatam o uso de hidrociclone para remoção de grosseiros (CAVALCANTI *et al.*, 2014), separação de impurezas por elutriação – Lei de Stoke (ALEXANDRE; PAIVA; FERREIRA, 2012); ou centrifugação (CALLEGARO, 2017).

A ativação das MMT é relacionada com a natureza catiônica de suas superfícies interlamelares. Chamada de ativação alcalina, a troca estequiométrica de cátions bi ou trivalentes (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) por cátions monovalentes (Na^+ , Li^+ ou H^+) transforma a MMT cálcica em sódica, ativando características desejadas (CALLEGARO, 2017). O método mais conhecido, patenteado pela empresa Erbsloh & Co., é a ativação sódica com barrilha (Na_2CO_3), mas também são pesquisados outros reagentes como NaOH e NaCl, objetivando otimizar a troca catiônica, aumentar o grau de inchamento e reduzir tempo de reação (TONNESEN *et al.*, 2012).

A ativação de MMT *in natura* inclui delongado processo de desintegração, adição de barrilha, homogeneização, lavagem, laminação, cura/secagem e moagem (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Por isso, pesquisas indicam a dispensabilidade desta etapa e a funcionalização direta de MMT cálcica, a fim de minimizar a geração de efluentes e impactos ao meio ambiente (YU *et al.*, 2014).

A organofilização trata da funcionalização das argilas que consiste na inserção de moléculas orgânicas no espaço interlamelar, expandindo-o e diminuindo sua energia superficial (LEITE *et al.*, 2013). Desta forma, altera-se a natureza

hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica, reclassificando-a como um organomineral: a organomontmorilonita (O-MMT) (PAUL; ROBESON, 2008). Esta modificação química confere desenvolvimento ao material e aumenta suas aplicações tecnológicas (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

As argilas, além de serem hidrofílicas, podem apresentar ainda altos teores de alumínio e de grupos hidroxila, gerando assim O-MMT com menor estabilidade, ponto de atenção no momento de definição do argilomineral e do composto orgânico (LEITE *et al.*, 2013). Por ser a etapa fundamental no beneficiamento de MMT, o item a seguir descreve detalhadamente os processos e métodos de funcionalização.

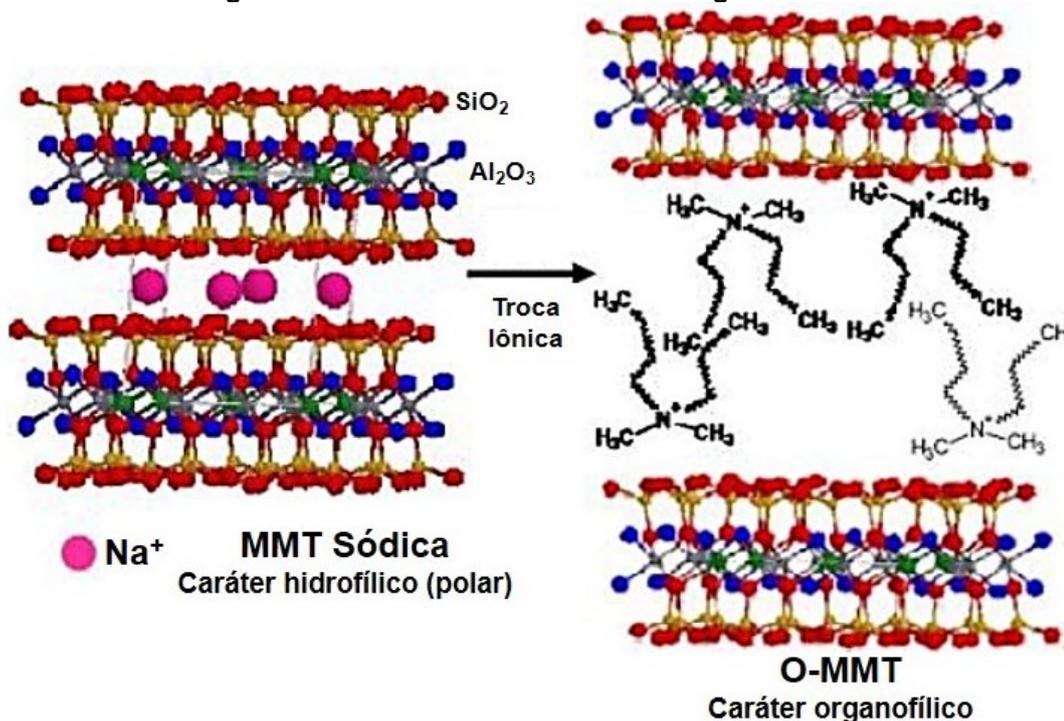
2.5 Funcionalização de argilas

Fundamentalmente, os processos de funcionalização ou organofilização são aplicados nas MMT para alteração da superfície catiônica das argilas e compatibilização com polímeros (LESZCZYŃSKA *et al.*, 2007). É este procedimento que rege o grau de intercalação durante a formação do compósito possibilitando o alcance da nanoescala e o compartilhamento de propriedades (PINTO *et al.*, 2005). O histórico de uso de argilas funcionalizadas abarca longo período de conhecimento, contudo seu papel como agente de reforço em nanoescala para materiais poliméricos é mais recente (AWAD *et al.*, 2004).

Para uma aplicação específica, deve-se determinar o método de modificação e o solvente orgânico e sua proporção, fatores fundamentais na funcionalização do material inorgânico (ALVES, 2017; BARBOSA *et al.*, 2012). Os principais métodos químicos são: troca iônica com cátions orgânicos, inorgânicos ou catiônicos; interações íon-dipolo; reação com ácidos; desidroxilação e calcinação; delaminação e reagregação de argilas minerais esmectíticas; e tratamentos físicos como de ultrassom ou plasma (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). A troca catiônica por sais orgânicos é frequentemente o método adotado para modificação de argilas naturais, contudo o tipo de solvente orgânico aplicado influencia diretamente nas condições da MMT (LIVI *et al.*, 2011). O método substitui cátions trocáveis dos espaços interlamelares das MMT por cátions de compostos orgânicos, conferindo-as caráter organofílico, menos tenso-ativo e com boa absorção de complexos (BARBOSA *et al.*, 2012). Destaca-se que o grupo catiônico do solvente orgânico se estabelece na

camada de carga negativa da MMT e sua cadeia orgânica irradia-se para fora da superfície como exemplificado na Figura 5 (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Figura 5 – Montmorilonita modificada organicamente.



Fonte: Santos *et al.* (2011).

Para métodos de troca catiônica como deste estudo, torna-se necessário ainda analisar o meio onde as reações de modificação química ocorrem, ou seja, a forma de contato entre o solvente orgânico e a argila. Dependendo da bentonita e do solvente optado, os meios para reação podem ser aquosos, sólidos ou semissólidos e supercríticos (ALVES, 2017). A dispersão aquosa é amplamente aplicada e apresenta facilidade operacional, contudo pode gerar elevados volumes de efluentes (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Pesquisas indicam que o uso de meios líquidos na purificação e ativação não sejam imprescindíveis, assim como lavagens, gerando assim menos efluentes (YU *et al.*, 2014; ALVES, 2017; LIVI *et al.*, 2010; VILLASBOAS, *et al.*, 2015). Alves (2017) afirma que a sodificação do argilomineral não demonstrou efeito estatístico significativo em suas propriedades e também, após análise de quatro surfactantes e híbridos, declara que a lavagem além de causar a remoção de espécies adsorvidas externamente, causou rearranjos que reduziram o espaçamento basal dos materiais funcionalizados.

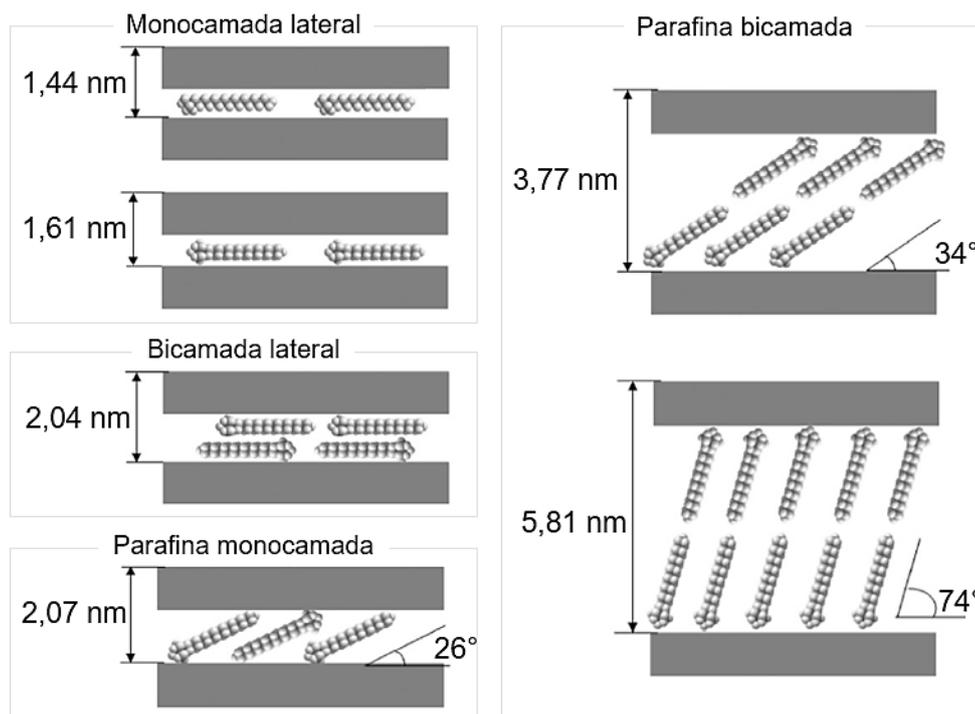
O método semissólido tem se mostrado como processo alternativo relevante para a organofilização de argilas, sendo capaz de interpor com eficiência mais de um

tipo de solvente orgânico em montmorilonitas (ALVES; ROSA; MORALES, 2017). Estudos demonstram que o método semissólido se apresenta igualmente eficiente ao método convencional de organofilização em dispersão aquosa (VILLASBOAS *et al.*, 2015). Por outro lado, procedimentos empregando fluídos supercríticos de baixa viscosidade e com alta capacidade solvente, ainda que não gere efluentes, são sistema com custo e complexidade operacionais maiores (ALVES; ROSA; MORALES, 2017).

As MMT, quando secas, apresentam espaçamentos da ordem de 1,0 a 1,5 nm; em suspensão aquosa, 4,2 nm; e após a organofilização, distâncias basais de até 5 nm devido a intercalação do componente orgânico (CALLEGARO, 2017; HU *et al.*, 2013). Infere-se que, com o aumento deste espaçamento, facilita-se a intercalação das grandes cadeias poliméricas para composições de argila e polímeros. A distância entre camadas da O-MMT é influenciada pelo tipo de composto intercalado, sua composição química e dimensões dos cátions, sendo adequado no máximo duas cadeias longas (ALVES, 2017). Enquanto a conformação das cadeias orgânicas nas lamelas da bentonita é estabelecida principalmente pela concentração do solvente e características do material natural, como sua capacidade de troca catiônica (HU *et al.*, 2013). A Figura 6 apresenta tipos de arranjos das cadeias carbônicas possíveis nas camadas da MMT e a influência desta conformação no espaçamento interlamelar médio.

As conformações variam também porque as MMT possuem naturalmente heterogeneidade de distribuição das cargas em suas superfícies interlamelares, ocasionando variações de densidade e condicionando a organização dos cátions orgânicos (ALVES, 2017). Na modificação das bentonitas, duas interações entre cátions orgânicos e argila inorgânica podem ocorrer: ligações de van der Waals, por exemplo, para cadeias orgânicas adsorvidas na superfície da camada; e ligações iônicas, com cadeias intercaladas nas galerias (LIVI *et al.*, 2010). Relacionado à fatores operacionais, o mecanismo de troca iônica é influenciado também pelo tamanho molecular do solvente que por sua vez norteia a magnitude das forças. Moléculas maiores apresentam ligações mais fortes e, em moléculas menores, a solvatação das moléculas de água pode superar as forças de adsorção (COWAN; WHITE, 1958).

Figura 6 – Orientação de íons orgânicos nas intercamadas das organomontmorilonitas.



Fonte: Paiva, Morales e Diaz (2008); HU *et al.* (2013).

2.6 Solventes orgânicos

As propriedades finais almejadas em nanocompósitos de silicatos dependem especificamente do grau de interação entre polímero/argila, indicando ser fundamental a definição da natureza do trocador de cátions, ou seja, do solvente orgânico para compatibilização do material inorgânico (PUCCI *et al.*, 2012). Moléculas orgânicas que contêm grupos com cargas negativas parciais podem conectar o íon-dipolo ao cátion trocável na superfície das MMT e atuarem como surfactantes hidrofóbicos, organofilizando a argila e aumentando seu espaçamento a fim da interação com polímeros (BEALL; GOSS, 2004; LESZCZYŃSKA *et al.*, 2007). Aquelas reativas podem apresentar múltiplos grupos funcionais dos quais alguns formam ligações iônicas com silicatos carregados negativamente e o restante permanece ainda disponível para reações adicionais. Quanto mais grupos funcionais, maior é a interação e maior será a esfoliação em processos de composição (TYAN; LEU; WEI, 2001). No geral, as alternativas para solventes orgânicos são: os sais quaternários de amônio, os líquidos iônicos, surfactantes não-iônicos, surfactantes iônicos e sistemas hídricos (VILLASBOAS *et al.*, 2015; BERTUOLI *et al.*, 2013; ALVES; ROSA;

MORALES, 2017; CAVALCANTI *et al.*, 2014; HA; XANTHOS, 2009; LIVI *et al.*, 2010; AWAD *et al.*, 2004).

Dentre os solventes orgânicos mais utilizados para a troca catiônica, os sais quaternários de amônio (SQA), descritos como sais longos de alquilamônio de cadeia carbônica, possuem o íon de amônio quaternário como compatibilizante com a MMT/polímero (LESZCZYŃSKA *et al.*, 2007). São surfactantes catiônicos anfifílicos, isto é, possuem grupos apolares e hidrofóbicos (cauda formada de hidrocarbonetos de cadeias longas) e também grupos polares e hidrofílicos (em uma das pontas, parte iônica), permitindo interação entre ambos os tipos de polaridades (KHALAF; HEGAZY, 2012). Os SQA como o cloreto de dioctadecil dimetil amônio confere elevado espaçamento basal, contudo possui baixa estabilidade térmica e por vezes toxicidade em comparação a, por exemplo, surfactantes a base fosfônio e imidazólio (LESZCZYŃSKA *et al.*, 2007; ALVES, 2017; LIVI *et al.*, 2011).

Líquidos Iônicos (LI) aparecem como alternativa para o tratamento químico de bentonitas não nocivos ao meio ambiente e com melhores propriedades térmicas (HA; XANTHOS, 2009). Os LI são sais orgânicos com baixas temperaturas de fusão (<100°C) e apresentam, geralmente, cátions orgânicos (amônio, fosfônio, imidazólio, piridínio) não acessíveis na superfície ligados à ânions haletos, tetrafluoroborato, hexafluorofosfatos, entre outros (ALVES, 2017). Apresentando vantagens em comparação aos SQA, os LI ainda possuem características solventes atrativas: baixa volatilidade; estabilidade térmica; amplitude de temperatura do líquido; reduzida inflamabilidade; e afinidade com matérias orgânica e inorgânica (VILLASBOAS *et al.*, 2015; HA; XANTHOS, 2009). Isto porque os líquidos iônicos geralmente contêm em sua estrutura duas fases: uma apolar respectiva a cadeia alquílica; e outra polar, como o cátion imidazólio; que melhoram as propriedades como solubilidade e processabilidade do material anfifílico (SCREMIN, 2013).

A depender dos objetivos, grupos funcionais e o meio de reação com a matriz polimérica, cátions como alquil amônio e fosfônio podem substituir cátions trocáveis das argilas e auxiliarem a polimerização de monômeros e a interação de fases (AWAD *et al.*, 2014; BARBOSA *et al.*, 2006). A carga negativa originada nas camadas da MMT é o sítio de troca com o grupo catiônico alquilamônio, incidindo na irradiação da cadeia orgânica para fora da superfície a depender da CTC e do número de carbonos da cadeia (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Se o objetivo for estabilidade térmica, a

utilização de cátions imidazólio tornam o compósito mais estável em comparação à cátions alquilamônio (AWAD *et al.*, 2004).

Ainda que comprovada maior estabilidade térmica sob os SQA e capacidade de controlar seu equilíbrio hidrofílico, pesquisas sobre os efeitos dos LI estão em minoria devido talvez ao seu custo superior (LIVI *et al.*, 2011). Entretanto, seu caráter de solvente verde ou ambientalmente favorável favorece o avanço de estudos sobre os efeitos dos líquidos iônicos nas propriedades finais de argilas e compósitos poliméricos (PUCCI *et al.*, 2012).

O tipo de ânion também influencia na composição junto à matriz polimérica a depender de sua nucleofilicidade, como na seguinte ordem Br⁻, Cl⁻ e F⁻ onde o ânion Br⁻ apresenta maior probabilidade de substituição molecular (AWAD *et al.*, 2004). Para sais imidazólios, estudos demonstram que ânions associados PF₆ e BF₄ aumentam a estabilidade térmica (*T onset*) em até cem graus em comparação com os sais halogenetos. Demonstram também que, em relação aos sais fosfônio, o ânion brometo associa menor estabilidade térmica em comparação ao tetrafluoroborato e indicam que a estabilidade térmica aumenta na seguinte ordem: PF₆, BF₄, Cl, Br (BYRNE; MCNALLY, 2007; AWAD *et al.*, 2004).

Atuais pesquisas com sais fundidos demonstram ainda a importância do tipo de íon adjacente e do comprimento de cadeia do grupo alquila na estabilidade térmica dos LI, nas propriedades das O-MMT e nos resultados de expansão do espaçamento interlamelar (AWAD *et al.*, 2004). Pucci *et al.* (2012), para funcionalização de MMT, utilizaram três LI à base de cloreto: i. alquil imidazólio; ii. cloreto imidazólio; e iii. cloreto dodecil imidazólio. A partir da polimerização das MMT com poliestireno, os resultados indicaram que um alto grau de dispersão da O-MMT no compósito foi diagnosticado para o iii-LI e incentivam a maior compreensão dos LI para aplicações em compósito polimérico com MMT.

Na funcionalização de MMT, Livi *et al.* (2011) avaliaram LI de diferentes cadeias alquílicas e diferentes cátions e ânions, indicando ser o ânion fluorado retardante na degradação térmica (+140°C), enquanto o ânion brometo acarreta na fraca dispersão e sem melhora das propriedades mecânicas. Os autores ainda concluem que novos sais são realmente alternativos aos sais convencionais de amônio, tanto em quantidades de argila (5% em massa), quanto de compatibilizante (20% em massa). Ainda em estudo anterior, Livi *et al.* (2010) avaliou o comportamento de LI-MMT com e sem lavagem, constando que o processo de enxague pode ser

dispensado. Contudo, Alves (2017) destaca em seu estudo que a via semi-sólida, especificamente para solventes LI, não permite a funcionalização das MMT sem o estágio de lavagem, pela impossibilidade de secagem direta das amostras.

2.7 A contribuição à Gestão dos Resíduos Sólidos Urbanos

Paralelamente à ampliação do uso de plásticos em novas áreas, aumentou-se o impacto ambiental gerado por estes materiais em seu pós-consumo devido às suas baixas taxas de degradação (BOTANA *et al.*, 2010). Seu uso em destaque são as embalagens em virtude de conveniência e segurança, preço baixo e boas qualidades estéticas, geralmente compostos de poliolefinas como polipropileno/PP, polietileno/PE, poliestireno/PS, etc., que são basicamente originárias de combustíveis fósseis (RAY; BOUSMINA, 2005). Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico, a projeção da produção de transformados plásticos irá de 6,0 milhões de toneladas em 2016 para 7,3 em 2023, sendo que em 2016 o Brasil reciclou apenas de 550 mil toneladas de resíduos plásticos (ABIPLAST, 2017).

Considerando que o método tradicional de tratamento de resíduos é ainda o aterramento, acarreta-se em prejuízos ao meio ambiente como emissões atmosféricas de cinzas, fumaça e gases tóxicos, além da poluição subterrânea de solo e água pelo líquido percolado em aterros controlados (TRI PHUONG; GILBERT; CHUONG, 2008). Assumindo então proporções alarmantes, os convencionais polímeros sintéticos estão sendo substituídos por polímeros biodegradáveis por meio de pesquisas intensificadas e desenvolvimento de sua produção (DE PAULA; MANO, 2012).

Atraindo interesse acadêmico e industrial, as fontes renováveis de materiais poliméricos e aqueles biodegradáveis ofertam alternativa a fim da sustentabilidade da cadeia, reduzindo substancialmente a poluição ambiental (LIM *et al.*, 2002). Pelo uso destes materiais, oportuniza-se a preservação de matérias-primas fósseis, a degradabilidade biológica, a redução do volume de lixo, a proteção do clima pela redução do dióxido de carbono liberado, dentre outras (RAY; BOUSMINA, 2005). Além desta propriedade favorável, há a classe dos polímeros compostáveis que avança no quesito ambiental. Como exemplo, Souza *et al.* (2014) cita que a degradação do PLA é ainda favorecida num ambiente de compostagem em comparação a um aterro, no qual temperatura e umidade favorecem a degradação hidrolítica deste polímero.

Segundo as normas brasileiras, a compostabilidade é caracterizada em um polímero que se degrada em taxa similar à de outros materiais compostáveis e não se torna nocivo no composto final, exigindo testes de toxicidade em plantas (ABNT, 2008). A norma ASTM D6400-12 especifica descrevendo ser um plástico que se degrada por processos biológicos durante a compostagem, produzindo dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos, e que não deixa resíduos visualmente distinguíveis ou resíduos tóxicos.

No contexto da gestão dos resíduos sólidos urbanos, os resíduos orgânicos representam cerca de 50% do volume gerado em uma residência e são os principais responsáveis pela formação do chorume nos aterros sanitários, líquido potencialmente poluidor. Seu acondicionamento para coleta seletiva em sacolas convencionais é um obstáculo ao tratamento por compostagem, podendo ser solucionado por meio de embalagens igualmente eficientes, mas com propriedades compostáveis sem comprometer a qualidade do composto final (TAIATELE JUNIOR *et al.*, 2017). Alternativas como o uso de papéis como o Kraft, ainda que percebido pelo senso comum como um material mais ecológico em relação aos biopolímeros, para o acondicionamento e coleta de resíduos orgânicos apresenta desvantagens como peso, resistência limitada ao óleo e à gordura, e a superfície áspera limita a capacidade de impressão (SIEGENTHALER *et al.*, 2011). Desta forma, analisa-se a serventia de polímeros biodegradáveis e daqueles compostáveis na gestão dos recicláveis, rejeitos e orgânicos, por minimizar o uso de plásticos de longa degradabilidade, otimizar o gerenciamento – acondicionamento e coleta – e aumentar a vida útil de aterros sanitários.

Além da questão do reuso e reciclagem no pós-consumo, a premência ambiental atual requer um novo pensamento sobre matérias-primas e os tipos de materiais inseridos no mercado. Neste contexto, compósitos de polímeros e cargas atrelam maior durabilidade aos materiais e ainda diversificam a aplicação de biodegradáveis no mercado e na indústria (YAZDANBAKHSI *et al.*, 2011). Iniciados nos anos 60 e ampliados na década de 90 pela automobilística Toyota, estudos de composição polimérica às argilas ganharam espaço (RAY; OKAMOTO, 2003; BYRNE; MCNALLY, 2007). Também, a necessidade por tecnologias mais limpas e ambientalmente sustentáveis em aplicações industriais incentivam o desenvolvimento de sistemas e compósitos poliméricos (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011).

A comutação de propriedades ocorrentes no *blend* de PBAT e PLA garantem ao material final propriedades intrínsecas que o permite usos avançados, como o desempenho mecânico, de barreira e térmico, e ainda a competição com àqueles de base fóssil (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014; SHAHLARI; LEE, 2012; ALVES, 2017). Enriquecendo também essas propriedades, estudos relatam que a incorporação de silicatos aumenta também a capacidade de biodegradação da blenda em relação aos polímeros originais, garantindo vantagens ambientais ao material (BYRNE; MCNALLY, 2007).

Discussão igualmente importante, Majka *et al.* (2016) avaliaram a reciclagem de nanocompósitos e indicam, após o tratamento térmico, o residual pode ainda ser aplicado na fabricação de novos compósitos com mesmas propriedades mecânicas, além de constatarem que a OMMT atua como um catalisador térmico gerando novos produtos. Tais progressos auxiliam na diversificação de aplicações e na prolongação da vida-útil dos materiais, atendendo aos requisitos ambientais de gestão e gerenciamento de resíduos sólidos e especificamente à compostagem, método predominante na recuperação de resíduos orgânicos pós-consumido (SIEGENTHALER *et al.*, 2011).

3. OBJETIVOS

Objetivo Geral

Produzir novos compósitos a partir da blenda PBAT/PLA e argila bentonítica natural funcionalizada com líquidos iônicos de diferentes cadeias carbônicas derivados de imidazólio a fim de avaliar as propriedades térmicas e mecânicas finais.

Objetivos Específicos

- Caracterizar a argila bentonítica em sua forma natural;
- Sintetizar líquidos iônicos (LI) derivados de imidazol com cátions metil e diferentes cadeias carbônicas laterais (C: 4, 8 e 12);
- Funcionalizar a argila com os diferentes líquidos iônicos em 125% de sua capacidade de troca catiônica e avaliar o alargamento do espaçamento basal das montmorilonita funcionalizada (LI-MMT);
- Produzir e caracterizar compósitos pelo método de *casting* da blenda de PBAT/PLA e a LI-MMT em proporções de 0, 2,5 e 5% em massa;
- Avaliar as características dos compósitos quanto a dispersão da MMT na matriz polimérica e a estabilidade térmica e mecânica do material final.

Nas etapas de caracterização serão utilizados os seguintes métodos de análise:

- i. Difração de laser (granulometria);
- ii. Espectrofotometria UV-Vis;
- iii. Análise termogravimétrica (TGA);
- iv. Espectroscopia de infravermelho (FTIR);
- v. Difração de raio-X (DRX);
- vi. Ensaio de tração mecânica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Argila natural

A argila montmorilonita aplicada neste estudo foi, uma amostra de argila bentonítica natural DASL, de cor cinza, proveniente de jazida localizada no município de Pedra Lavrada – PB, obtida por meio da Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB). Por não ser um material comercial, não houve descrição de suas propriedades ou processos de ativação e funcionalização química. Sua aparência remete a um fino pó de cor acinzentada, sem a presença de torrões ou contaminantes visíveis como apresentado na Figura 7. A partir de sua caracterização, foram determinadas sua capacidade de troca iônica (CTC em meq/100g) e sua natureza.

Figura 7 – Argila bentonítica natural utilizada na pesquisa.



Fonte: Autoria própria (2020).

4.1.2 Blenda polimérica PBAT/PLA

Foi utilizado como matriz polimérica a blenda pelletizada imiscível (Figura 8) constituída de Poli(ácido lático) (PLA) e o Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), comercialmente conhecida como Ecovio® desenvolvido pela BASF. Suas propriedades definem-se conforme a proporção de cada componente, sendo utilizado neste estudo o Ecovio® F blend C2224 que contém 45% de PLA e demais propriedades apresentadas na Tabela 2.

Figura 8 – Blenda PBAT/PLA utilizada como matriz polimérica.



Fonte: Autoria própria (2020).

Tabela 2 – Propriedades da blenda polimérica Ecovio® C2224.

Propriedade	Ecovio® C2224
% PLA	45
Densidade (g.cm ⁻³)	1,25 – 1,27
Índice de fluidez (g/10min)	2,7 – 4,9
Temperatura de fusão T _m (°C)	110 – 120

Fonte: BASF, 2020.

4.1.3 Líquidos iônicos

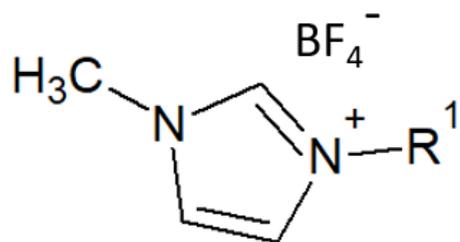
Para a funcionalização da MMT, foram sintetizados três líquidos iônicos (LI) à base de metilimidazólio ilustrado na Figura 9 e descrito no Quadro 1, com variação em relação ao tamanho da cadeia carbônica substituinte no anel, a fim da análise de influência sobre o espaçamento basal do silicato e sobre o grau de esfoliação do compósito.

Quadro 1 – Descritivo dos líquidos iônicos imidazólios utilizados na funcionalização da MMT.

Nome	Código	Fórmula química	Massa molar (g/mol)
tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio	BMIBF ₄	C ₈ H ₁₅ BF ₄ N ₂	226,02
tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio	OMIBF ₄	C ₁₂ H ₂₃ BF ₄ N ₂	282,12
tetrafluoroborato de 1-dodecil-3-metilimidazólio	DMIBF ₄	C ₁₆ H ₃₁ BF ₄ N ₂	338,24

Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 9 – Estrutura química dos Líquidos Iônicos sintetizados com diferentes tamanhos de cadeia carbônica.



$R^1 \rightarrow$ Butil, Octil e Dodecil

Fonte: Autoria própria (2020).

4.2 Métodos de beneficiamento e síntese

4.2.1 Pré tratamento

Com base nos dados obtidos por meio da análise termogravimétrica e análise estrutural por difratometria de raios x da argila natural, definiu-se um pré tratamento térmico do material a fim de que possíveis contaminantes voláteis fossem removidos. O processo consistiu na calcinação da argila natural a 250°C por 8 horas, também nomeado como ativação térmica de argilas, e resfriamento por 24 h em dessecador.

4.2.2 Síntese dos Líquidos Iônicos

Realizada em duas etapas, o procedimento de síntese consistiu na quaternização de composto nitrogenado a partir de uma mistura de quantidades equimolares de n-metilimidazol e de brometo de butila/octila/dodecila mantida sob agitação a 80-90°C, sob refluxo por 24 horas. Em seguida, realizou-se a troca iônica do brometo por um ânion fluorado a partir do ácido fluorobórico (ácido tetrafluorobórico - HBF_4) em quantidades equimolares dissolvidos em água, misturados e mantidos sobre agitação por 2 h em temperatura ambiente (SCREMIN, 2013). Em sequência, o líquido iônico foi extraído em diclorometano, por fim o solvente foi removido a pressão reduzida e o produto final foi seco em estufa a 80°C por 12 horas. O produto final consiste em um líquido amarelado de alta viscosidade no caso do BMIBF_4 e sólidos amarelados no caso do OMIBF_4 e DMIBF_4 para todos os casos o procedimento resultou em rendimentos superiores a 80%.

4.2.3 Funcionalização da Montmorilonita

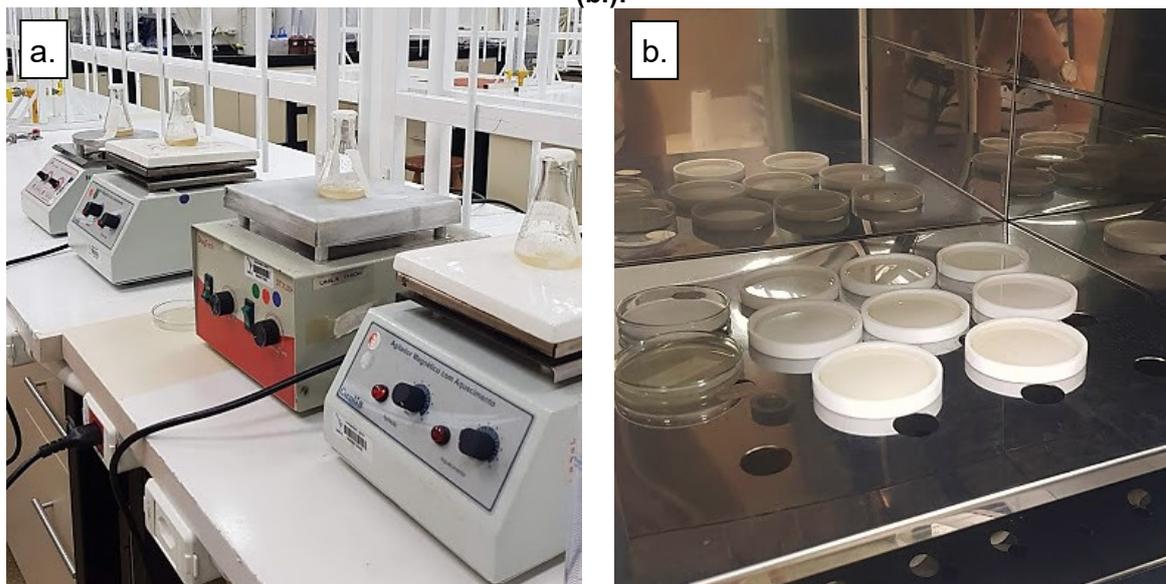
A funcionalização das amostras de MMT ocorreu via dispersão aquosa, onde a proporção adotada foi de 1 g de MMT para 2% em massa de argila em água, mantida sob agitação magnética constante por 20 min a 80°C (LIVI *et al.*, 2010). Foi então adicionado o líquido iônico BMIBF₄, solubilizados em etanol, em concentração de 125% da CTC encontrada da MMT calcinada, permanecendo em agitação magnética por mais 12 h a 80°C (ALVES, 2017; HU *et al.*, 2013). Seguindo, as amostras modificadas foram centrifugadas por 4 minutos a 5.000 rpm, secas por 24 h a temperatura a 80°C, posteriormente desaglomeradas manualmente e peneiradas em malha 200 (abertura de 74 µm) (BARBOSA *et al.*, 2006). O mesmo procedimento foi adotado para os líquidos iônicos OMIBF₄ e DMIBF₄.

4.2.4 Preparação do compósito por *Casting*

Os compósitos foram obtidos pelo método de moldagem do tipo *casting*, técnica de solubilização seguida de evaporação do solvente, resultando em filmes poliméricos com as argilas organofilizadas (HA; XANTHOS, 2009). Quanto ao solvente para a moldagem dos filmes, o clorofórmio foi utilizado para solubilização da blenda.

A solução matriz foi então preparada em proporção de 50 mg/mL sob agitação constante por 1 hora até a completa dissolução dos pellets no clorofórmio em temperatura ambiente. Em seguida, as LI-MMT foram adicionadas em 0, 2,5 e 5% proporcionalmente em massa e manteve-se em agitação por 2 horas em temperatura ambiente (ALVES, 2017). Destaca-se que as soluções foram complementadas com clorofórmio em volume para compensação de perdas por evaporação durante os processos. As soluções foram vertidas em moldes antiaderentes de 7 cm de diâmetro, seguindo em estufa a 40°C por 24 h até total volatilização do solvente (Figura 10). Retirados dos discos, os filmes foram envoltos em papel alumínio e armazenados em dessecador.

Figura 10 – Obtenção dos compósitos em laboratório – agitação (a.) e secagem do solvente (b.).



Fonte: Autoria própria (2020).

4.3 Métodos de caracterização

As metodologias de caracterização e análise dos materiais utilizados encontram-se descritas a seguir. O argilomineral natural foi caracterizado em relação à sua CTC, granulometria e, igualmente após as funcionalizações, quanto aos seus comportamentos estruturais e térmicos. Os filmes compósitos foram caracterizados quanto à estrutura, propriedades químicas, estabilidade térmica e propriedades mecânicas.

4.3.1 Capacidade de Troca de Cátions e Granulometria

A Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da MMT natural foi determinada por método fundamentado na norma ASTM C 837-84 (*Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay*) com base na saturação da amostra. Assim, preparou-se uma dispersão aquosa de argila com ajuste do pH com ácido sulfúrico 0,1 N e em seguida foram inseridas continuamente alíquotas de azul de metileno em agitação mecânica. A cada adição, uma amostra da solução foi centrifugada e medida sua absorbância por espectrofotometria UV-Visível, em equipamento BEL Engineering, no comprimento de onda 665 nm. Uma vez que os sítios de troca iônica são completamente preenchidos, os valores de absorbância são acrescidos demonstrando a saturação da amostra. Os ensaios de determinação da capacidade

de troca catiônica foram conduzidos com as amostras de bentonita natural e tratada termicamente. A CTC da argila foi então calculada pela Equação:

$$CTC = V_{AM}/m \quad (1)$$

em que:

CTC (meq/100 g de argila) = capacidade de troca catiônica;

V_{AM} (ml) = volume adicionado de azul de metileno até saturação; e

m (g) = massa de argila utilizada.

O ensaio de granulometria por difração de laser foi realizado em equipamento de análise de distribuição do tamanho de partículas, modelo CILAS 1190, por dispersão da MMT em fase líquida, em série de 0,04 a 2500,00 μm e precedido de ultrassom por 60 s. Foram obtidas as curvas granulométricas, as percentagens retidas nas frações de 10%, 50% e 90%, e o tamanho médio das partículas da amostra.

4.3.2 Termogravimetria (TGA)

Na análise gravimétrica, verifica-se a relação entre as propriedades da amostra em função da temperatura de aquecimento ou resfriamento e do tempo, analisando de forma controlada sua variação de massa. Seus resultados auxiliam na avaliação de sua estabilidade térmica e composição da amostra natural de argila, além de aferir a funcionalização da bentonita pela decomposição do solvente orgânico e de mudanças nas propriedades do compósito em relação ao polímero puro (CALLEGARO, 2017).

A partir do gráfico de TGA, são também identificadas as faixas de temperatura em que o material sofre tais perdas de massa onde temperatura inicial (T_i) é detectada no início da variação de massa e a final (T_f) indica que o processo foi concluído. Além destas, pode-se acompanhar reações de desidratação, oxidação, etc. e ainda detectar a temperatura em que a amostra adquire composição química fixa. A derivada primeira da curva TGA dá origem a curva DTG que auxilia na identificação dos máximos da variação de massa e deve ser utilizada na interpretação termogravimétrica dos materiais (ALVES, 2017).

O equipamento utilizado para a análise termogravimétrica foi o STA6000 da PerkinElmer, com porta amostra de platina, a análise ocorreu na faixa de temperatura

de 50 até 700°C com razão de aquecimento (β) de 10°C/min e atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min.

4.3.3 Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) é amplamente utilizada para caracterização de materiais cristalinos, sendo possível avaliar as fases mineralógicas, outros tipos de materiais ou contaminantes presentes em argilas e seu espaçamento basal. O principal indicativo da funcionalização, ou seja, da intercalação de solventes nas camadas do silicato é a modificação de seu espaçamento basal, analisada por meio de um difratograma assim como a conformação das moléculas orgânicas (AWAD *et al.*, 2014).

Por sua estrutura ser organizada em planos cristalinos, as distâncias que separam estes planos são da mesma grandeza dos curtos comprimentos de onda dos raios-X (CALLEGARO, 2017). Esta medida é obtida pela Difração em 2Tetha (2θ), mas também há a análise em raios-X de baixo ângulo para investigar as estruturas dos nanocompósitos e grau de intercalação das moléculas de polímero entre as camadas do argilomineral (ALVES, 2017).

A fundo, o método consiste na incidência de um feixe de raios-X em um cristal da amostra, interagindo com seus átomos e ocasionando a difração do mesmo. Regido pela Lei de Bragg, se estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos de cada fase cristalina a partir da equação a seguir:

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

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

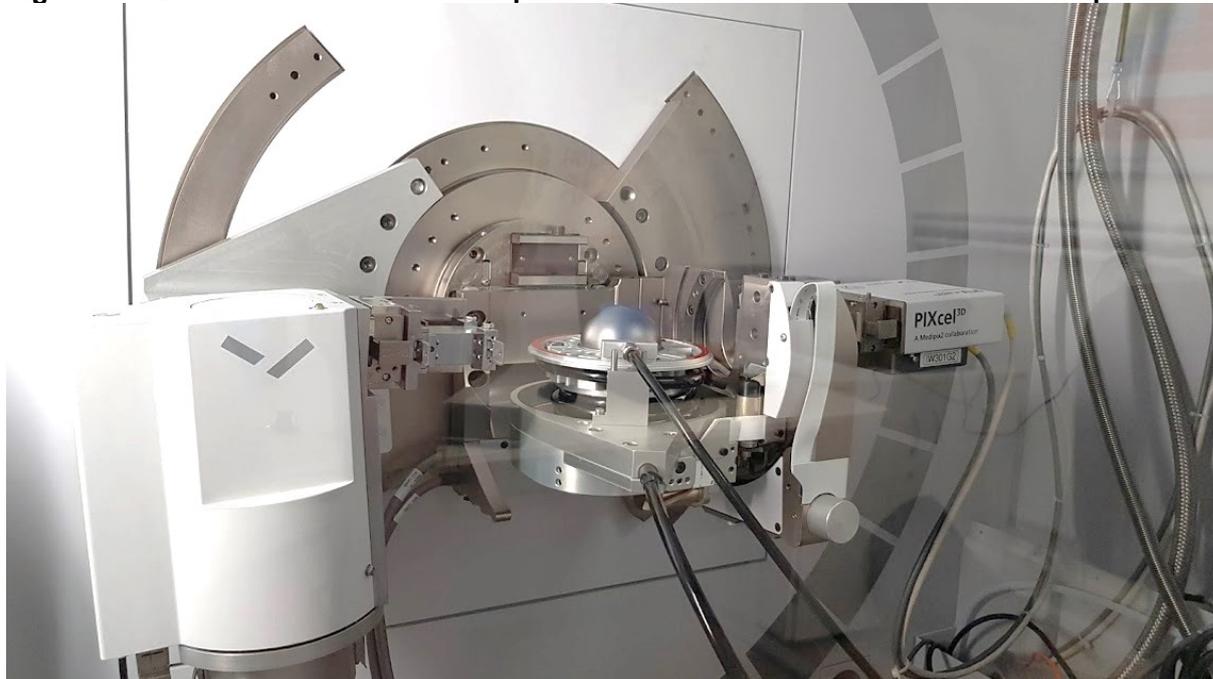
d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

Os difratogramas foram obtidos em difratômetro PANalytical (modelo XRD-Empyrean), operando com corrente de 20 mA, tensão de 40 kV, equipado com tubo de cobre, $K\alpha = 0,15418$ nm, na faixa de varredura entre 3 a 80°/2 θ com velocidade de 0,02°/min e 10°C/min. O silício (Si) foi usado como padrão interno. A caracterização da argila natural ocorreu em faixas térmicas de 25 a 600°C e, por tal, utilizou-se domo

de carbono junto ao porta-amostras visível na Figura 11. Para as amostras funcionalizadas, as análises ocorreram à temperatura ambiente para avaliar mudanças no d(001) pela intercalação dos três líquidos iônicos e do grau de esfoliação da argila nos compósitos.

Figura 11 – Difratorômetro com domo acoplado à amostra durante análise em altas temperaturas.



Fonte: A autoria própria (2020).

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia com Transformada de Fourier no Infravermelho (*Fourier Transform InfraRed*) apresenta elevada sensibilidade, resolução e agilidade na obtenção do espectro, sendo utilizado objetivamente para avaliar a bentonita natural e a adição dos grupos funcionais por meio da funcionalização (CALLEGARO, 2017). Ademais, pode-se ainda avaliar as conformações adotadas pelas das espécies orgânicas intercaladas entre as camadas do argilomineral e as possíveis interações entre o solvente e a bentonita e também interações entre as fases dos compósitos (ALVES, 2017).

A técnica baseia-se no fato que moléculas orgânicas absorvem energia eletromagnética em específicos comprimentos de ondas conforme as ligações existentes entre seus átomos e, assim, é possível observar no espectro bandas que identificam seus grupos funcionais. Detalhando, o método analisa a vibração dos átomos de uma molécula que recebe e absorve uma radiação e a converte em

vibrações específicas de cada molécula. As vibrações moleculares podem ser de estiramento (deformação axial) ou de deformação angular (fora ou dentro do plano cartesiano), sendo simétricas ou assimétricas (CALLEGARO, 2017).

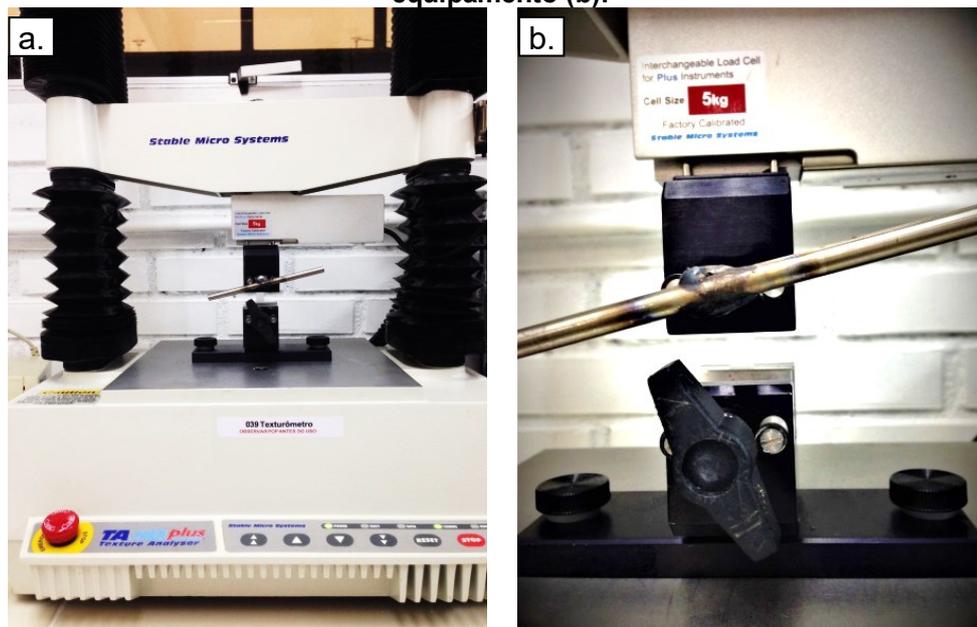
As medidas foram realizadas na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} à temperatura ambiente, em módulo de refletância total atenuada, com acumulação de 16 varreduras e com resolução de 2 cm^{-1} em equipamento PerkinElmer Spectrum 100.

4.3.5 Tração

Ensaio de tração permitem avaliar a resistência do material à deformação por alongamento, onde um corpo de prova é condicionado ao esforço até sua ruptura. Baseados na norma elaborada pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (*American Society for Testing and Materials*) para filmes plásticos finos, podem ser definidos tensão máxima, tensão na ruptura, alongamento ou extensão máxima e sua elasticidade no módulo de Young (E), medida de rigidez com base no diagrama tensão versus deformação.

Os comportamentos dos filmes de PBAT/PLA puro e dos compósitos foram analisados utilizando-se um texturômetro universal modelo TA.HD *Plus da Stable Micro Systems*, seguindo então a norma ASTM D 882-02 (Método de Teste Padrão para Propriedades de Tração de Folha Plástica Fina). As amostras de cada formulação foram cortadas com 25 mm de comprimento e 10 mm de largura e ajustadas nas garras do equipamento (Figura 12). A taxa de tração utilizada nos nanocompósitos foi de 1 mm.s^{-1} , com uma distância inicial entre as garras de 15 mm. A célula de carga aplicada foi de 5 kgf.

Figura 12 – Texturômetro com blenda em análise (a.) e blenda ajustada nas garras do equipamento (b.).

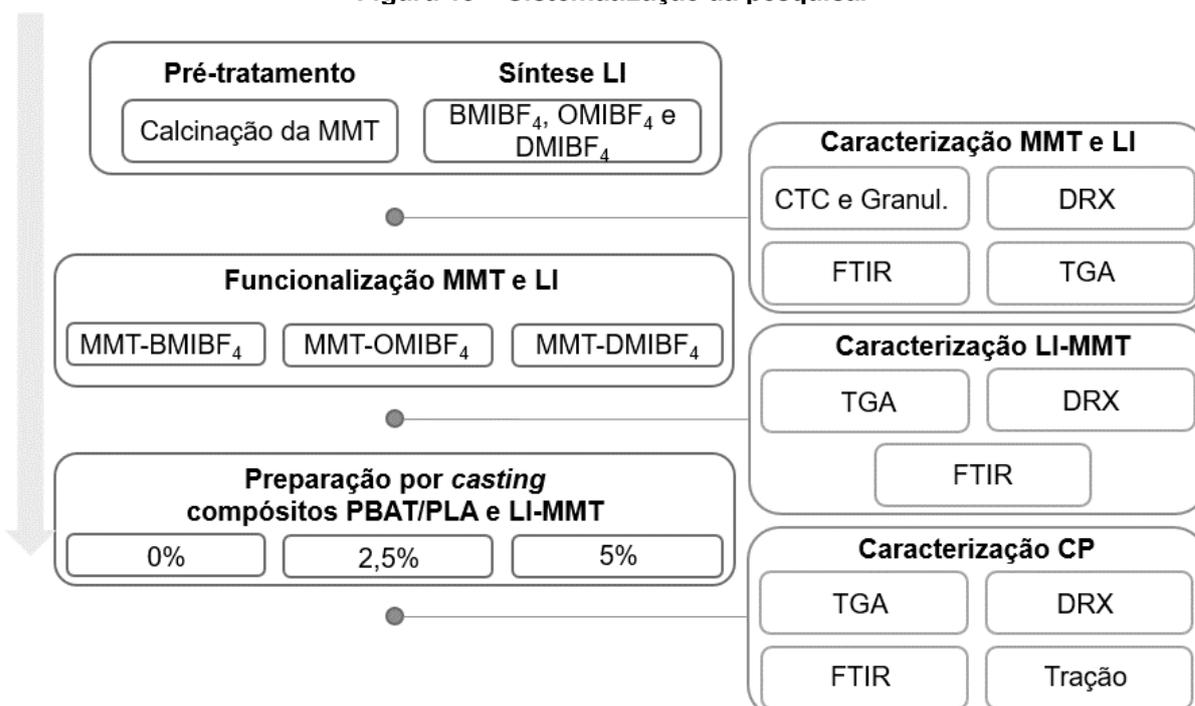


Fonte: Autoria própria (2020).

4.4 Sistematização da pesquisa

A Figura 13 apresenta, de forma esquemática, a estrutura das etapas metodológicas e as análises que foram e serão realizadas em cada etapa.

Figura 13 – Sistematização da pesquisa.



Fonte: Autoria própria (2020).

O Quadro 2 apresenta a nomenclatura dos elementos iniciais e dos compósitos obtidos.

Quadro 2 – Nomenclatura dos filmes compósitos obtidos.

Elemento	CÓD	MMT+LI	%m arg/P	CÓD filme
Blenda Poli(butileno adipato co-tereftalato) e Poli(ácido láctico)	PBAT/PLA	-	-	Ecovio
Montmorilonita natural	MMT	-	-	-
Montmorilonita natural calcinada	MMT- calcinada	-	2,5	Ecovio-MMT-2,5
			5	Ecovio-MMT-5
Líquido iônico Tetrafluoroborato de butilmetilimidazólio	BMIBF ₄	MMT- BMIBF ₄	2,5	Ecovio-MMT-BMIBF ₄ -2,5
			5	Ecovio-MMT-BMIBF ₄ -5
Líquido iônico Tetrafluoroborato de octilmetilimidazólio	OMIBF ₄	MMT- OMIBF ₄	2,5	Ecovio-MMT-OMIBF ₄ -2,5
			5	Ecovio-MMT-OMIBF ₄ -5
Líquido iônico Tetrafluoroborato de dodecilmetilimidazólio	DMIBF ₄	MMT- DMIBF ₄	2,5	Ecovio-MMT-DMIBF ₄ -2,5
			5	Ecovio-MMT-DMIBF ₄ -5

Fonte: Autoria própria (2020).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

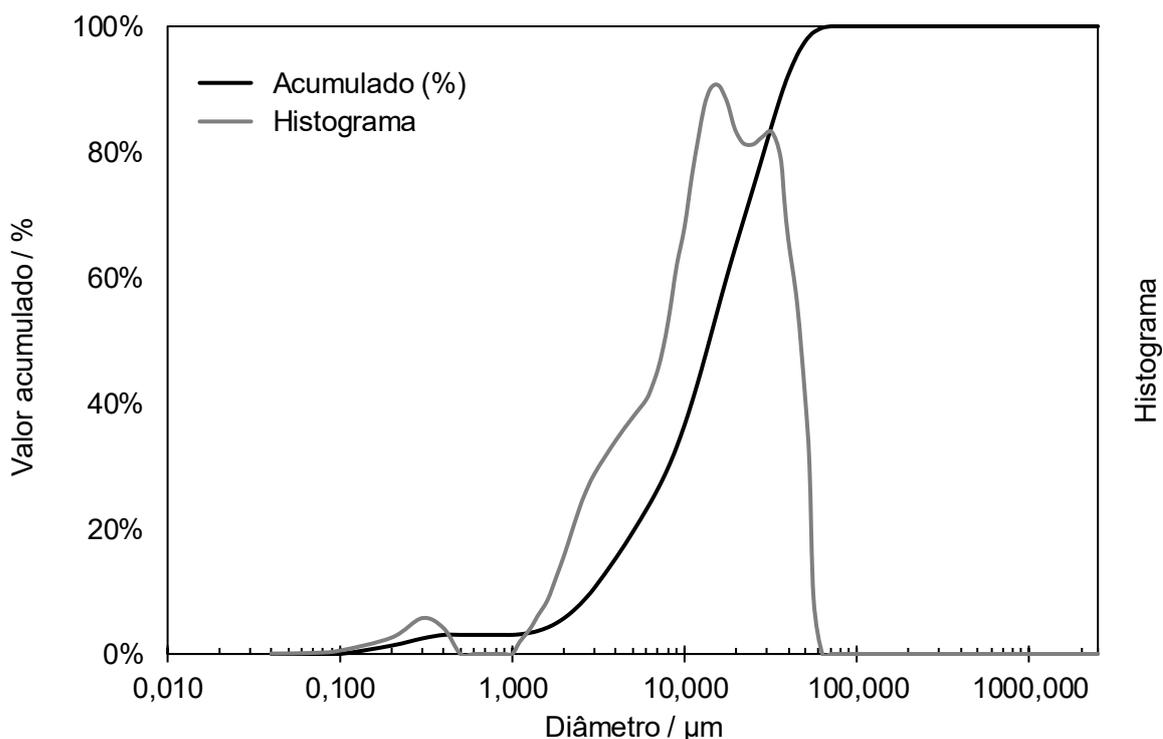
5.1 Caracterização da argila natural

Por ser uma argila natural extraída em jazidas no Estado da Bahia sem descrição de informações qualitativas e/ou quantitativas, fez-se necessário a caracterização da argila quanto a sua CTC, granulometria, propriedades térmicas e estruturais. A partir destes dados, foram definidos a identidade do material e condições de pré-tratamento e funcionalização.

5.1.1 Caracterização Granulométrica

A curva de distribuição granulométrica da amostra natural é apresentada na Figura 14 pela qual observa-se uma distribuição multimodal em concentrações próximas a 0,3, 10,5 e 12 μm . A fração volumétrica menor de 2 μm representativa de argilas foi de 6% acumulada, bem inferior aos valores encontrados por Menezes *et al.* (2010) e Ferreira *et al.* (2008) de, respectivamente, 38% e 44% para bentonitas naturais.

Figura 14 – Distribuição granulométrica de partículas da amostra de MMT natural.



Fonte: Autoria própria (2020).

Como exposto na Tabela 3, o diâmetro médio da amostra a 10% é de 2,88 μm , ou seja, em apenas 10% da amostra o diâmetro é compatível à média de 2 μm respectiva da MMT. As argilas comerciais estudadas por Morita, Barbosa e Weber (2015) apresentaram D_{10} , D_{50} e D_{90} de 0,97, 3,54 e 10,69 μm indicando novamente a possibilidade de contaminantes na amostra natural deste estudo ou aglomerados que resistiram ao ultrassom.

Tabela 3 – Análise granulométrica da amostra de MMT natural (triplicata).

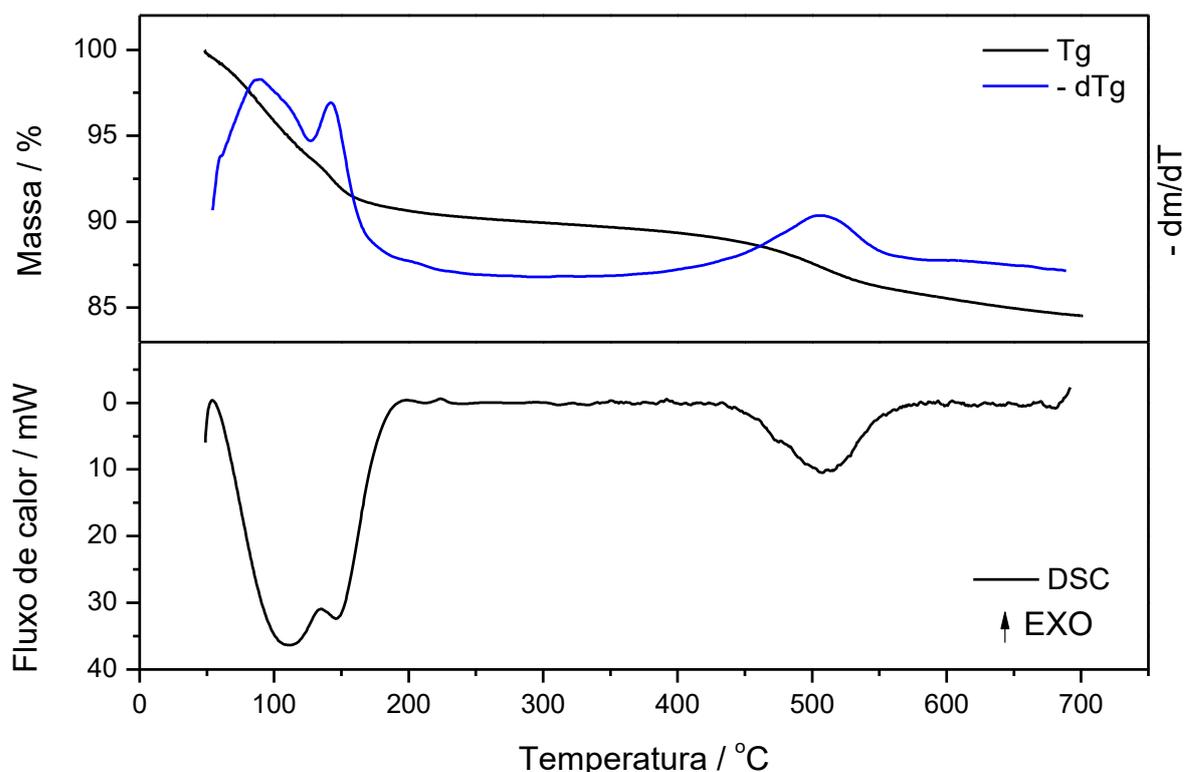
Análise	Diâmetro médio de massa acumulada à (μm)			Diâmetro médio (μm)
	10%	50%	90%	
MMT natural	2,88	13,93	36,92	18,73

Fonte: Autoria própria (2020).

5.1.2 Caracterização Térmica

A análise térmica da argila foi realizada a partir de experimentos termogravimétricos, termogravimétricos diferenciais e calorimetria exploratória diferencial apresentadas na Figura 15.

Figura 15 – Curvas de decomposição térmica das amostra de MMT natural e após calcinação: termogravimétrica Tg e derivada dTg.



Fonte: Autoria própria (2020).

A amostra de argila natural apresenta ao menos três processos de perda de massa. Os dois primeiros ocorrem em sobreposição e apresentam uma variação de

massa de aproximadamente 10% com respectivos processos endotérmicos no intervalo de 50 a 200°C e são atribuídos a eventos térmicos de desidratação e perda de umidade adsorvida. Khalaf e Hegazy (2012) citam que essa evaporação se refere a água presente nos cátions inorgânicos e nas superfícies do aluminossilicato. O processo duplo e sobreposto aparente pode estar relacionado à presença de cálcio e magnésio instalados como cátions, que resulta em interações de diferentes intensidades entre a água adsorvida e a argila, ou também relacionado à presença de contaminantes químicos (MENEZES *et al.*, 2010).

O evento térmico próximo a 520°C, também apresenta-se como um processo endotérmico, está ligado à oxidação ou perda das hidroxilas estruturais, estas são retratadas na Figura 4 (XIE *et al.*, 2002). Callegaro (2017) afirma que argilas com baixa composição de ferro apresentam um evento térmico próximo a 700°C e em casos de excesso de Fe, este evento ocorre próximo a 500°C relacionado a perda das hidroxilas do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Outro fator que contribui para essa atribuição é que como resultado da desidratação e desidroxilação observa-se a formação de óxido de ferro que gera a ocorrência de coloração alaranjada na argila após a análise. A Figura 16 apresenta registro fotográfico das argilas estudadas. A argila natural apresentou uma massa residual de 85% a 700°C.

Figura 16 – Amostras das montmorilonitas estudadas - natural (esquerda) e calcinada (direita).



Fonte: Autoria própria (2020).

Além da temperatura pesquisada, acima de 800°C pesquisas descrevem um pico duplo endo-exotérmico relacionado à destruição do reticulado cristalino e à formação de quartzo (BARBOSA *et al.*, 2006; FERREIRA *et al.*, 2008). Considerando as informações obtidas a partir das análises térmicas torna-se evidente a necessidade do tratamento térmico para eliminar as moléculas previamente adsorvidas na argila.

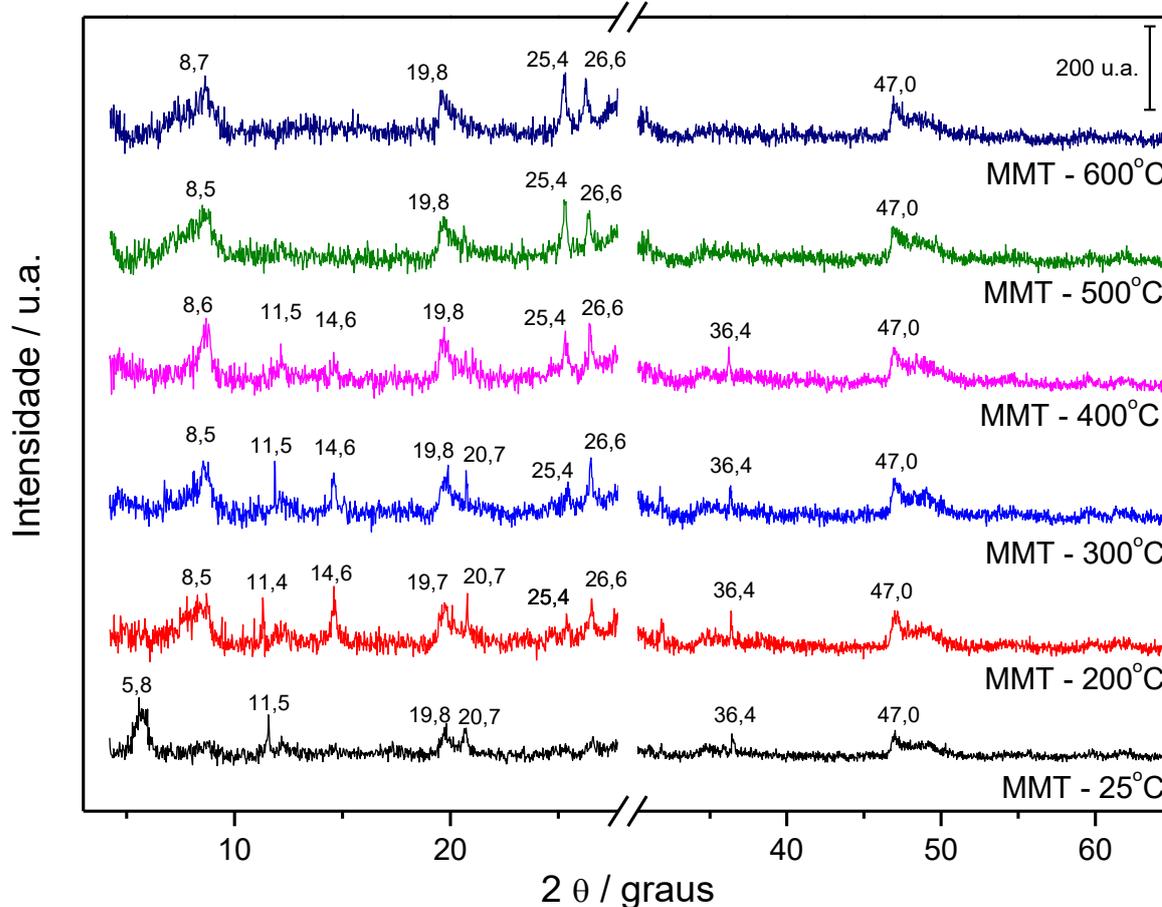
Visando um futuro processo de adsorção, este tratamento não pode ocorrer em temperaturas superiores a aproximadamente 400°C, pois a desidroxilação da argila também não é um evento desejado, dessa forma ficou assim estabelecido a temperatura de 250°C para a calcinação/ativação da argila natural.

Neste ponto as observações estruturais apresentadas são meramente proposições coerentes com a literatura sendo fundamental o desenvolvimento de caracterizações estruturais.

5.1.3 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural da argila teve início pela técnica de difração de raios x para isso foram registrados difratogramas da argila natural em diversas temperaturas que variaram de 25 a 600°C. Os difratogramas são apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Difratogramas da argila natural em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria (2020).

A partir do difratograma na temperatura ambiente (25°C), é possível afirmar que ao menos uma fração da argila estudada é composta por montmorilonita observado

seu pico característico em 2θ de $5,8^\circ$ e sua intensidade deve-se à presença de água interlamelar ou de possíveis agentes intercalados (MORITA; BARBOSA; WEBER, 2015). Após a faixa de 200°C e perda de umidade, houve o deslocamento deste pico para ângulo maior ($8,5^\circ$), indicativo de diminuição do espaçamento basal. Comparando os valores $d(001)$ para estes dois picos, verifica-se uma compactação de $0,48\text{ nm}$ no espaçamento basal que passou de $1,52\text{ nm}$ natural à $1,04\text{ nm}$ após 200°C . Nas temperaturas subsequentes para o mesmo pico, verifica-se baixa variação de $8,5^\circ$ e $8,7^\circ$, indicando constância na estrutura cristalina da MMT à temperatura e, portanto, do espaçamento basal. Avançando com o aquecimento, a intensidade dos picos de difração correspondentes à MMT é progressivamente reduzida (VAIA; ISHII; GIANNELIS, 1993).

O padrão de DRX da amostra à 200°C e superiores, de forma geral, apresentam mudanças progressivas nas intensidades relacionadas às alterações na cristalinidade da amostra e suas ligações ou às alterações de cátions fixos eletrostaticamente e substituições isomórficas em sua camada central de octaedros pela ação da temperatura (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; SILVA; FERREIRA, 2008; LESZCZYŃSKA *et al.*, 2007). Estas situações podem ser observadas no surgimento do pico $14,6^\circ$ referente ao processo ocorrido de desidratação, contribuindo com o aumento da área específica livre da argila, e no pico $25,4^\circ$ pelo aumento da cristalinidade proporcional à temperatura. Laborde *et al.* (2009) obteve resultados similares no tratamento térmico de 300 a 500°C quanto a redução da intensidade dos picos característicos de sua MMT natural em contrapartida do aumento dos de quartzo devido às mudanças no padrão regular da estrutura da argila.

O pico visível em 2θ de $11,5^\circ$ possivelmente está ligado a minerais acessórios como a caulinita, que sofre processo de desidroxilação à 500°C (MENEZES *et al.*, 2010). Além disso, conforme Morita, Barbosa e Weber (2015), a faixa entre 20 e 30° apresenta picos ligados à presença de minerais acessórios como mica e quartzo, pontos que apresentam mudanças por conformação estrutural do material. Analisando ainda as amostras pós $T\ 200^\circ\text{C}$, o pico aparente de posição 2θ em $26,6^\circ$ está relacionado a presença de quartzo e visualiza-se suas intensificações conforme aumento da temperatura. Tais mudanças são devidas ao tratamento térmico incidir em alterações na estrutura da argila pela destruição do reticulado cristalino, ocasionando o rearranjo estrutural da amostra e a formação de quartzo (LABORDE *et al.*, 2009; FERREIRA *et al.*, 2008). Após o aquecimento da amostra em 500°C ,

verifica-se o desaparecimento dos picos em 2θ de $11,5^\circ$, $14,6^\circ$ e $36,4^\circ$ referente a desidroxilação da MMT e degradação total de material carbonáceo, quando diminuiu-se vigorosamente o d(001) indicando o colapso da galeria intercalar (XIE *et al.*, 2002). Os picos residuais na faixa de 600°C referem-se ao material inorgânico, que manteve sua estrutura de múltiplas camadas e o aumento das intensidades dos picos (LESZCZYNSKA *et al.*, 2007).

Além destas razões, o surgimento e variações nos picos no difratograma podem decorrer de interferências, existência elementos com planos basais diferenciados, a água interlamelar, modo operacional do equipamento e do tratamento térmico e também do controle da umidade (XI *et al.*, 2004; PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). O comportamento esperado para as amostras organofilizadas é oposto aos obtidos desta análise, para variados solventes orgânicos – sais, ácidos e líquidos iônicos – que tendem a alteração de tais picos para angulações 2θ menores e aumento do espaço lamelar (LEITE *et al.*, 2013; KARAKEHYA; BILGIÇ, 2014; MORITA; BARBOSA; WEBER, 2015; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

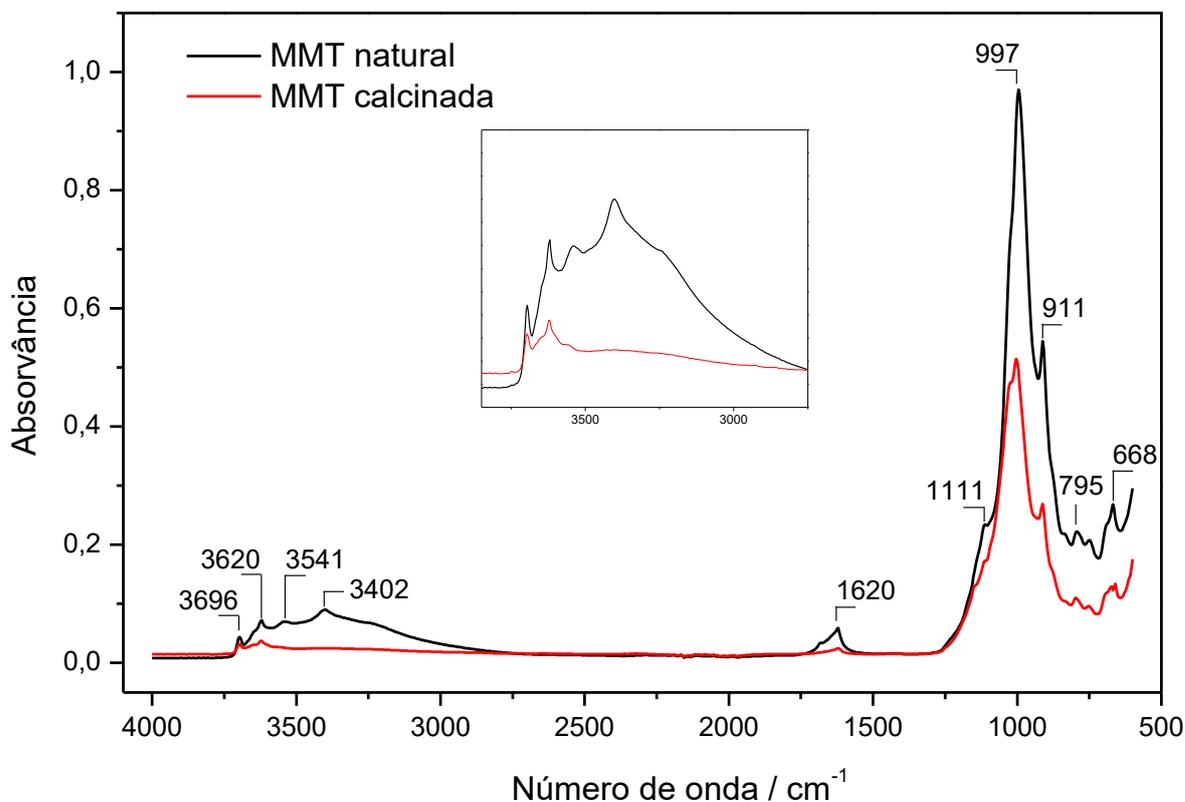
Ainda na Figura 17, o corte nos difratogramas deve-se a remoção do pico de interferência do domo, necessariamente utilizado pela alta temperatura aplicada durante as análises. A alta intensidade deste pico interfere na visualização e interpretação das reflexões relativas às amostras, que são de intensidade expressivamente menores. Sobre fases amorfas visíveis em amostras não normalizadas, é característica da MMT natural que apresenta partículas próximas a $2\ \mu\text{m}$ ou menores e contaminantes acessórios que podem ser desta forma interpretadas pelo equipamento ainda que, conforme a Tabela 3, a argila tenha apresentado padrões granulométricos superiores (CALLEGARO, 2017).

Considerando a diminuição do espaçamento basal e o aumento dos picos de quartzo, conclui-se ser vantajosa a temperatura na qual a umidade excedente e possíveis contaminantes químicos sejam removidos. A partir destes resultados e da análise inicial de TGA da amostra natural (Figura 15), definiu-se o pré-tratamento térmico da MMT de 250°C a fim proporcionar tais remoções, contudo evitando a desidroxilação que pode reduzir sítios ativos das superfícies da MMT (AWAD *et al.*, 2014).

Continuando com a caracterização estrutural, espectros de infravermelho da amostra de MMT-Natural e MMT foram obtidos pelo método de reflectância total atenuada e são apresentados na Figura 18. As bandas $3600\ \text{cm}^{-1}$ estão são atribuídas

às ligações Si-OH (ALVES, 2017). As bandas entre 3550-3400 e em 1620 cm^{-1} devem-se, respetivamente, às deformações de estiramento e angular do grupo OH de moléculas de água interlamelar presentes na montmorilonita, com oscilações simétricas e assimétricas (WANG; SU; MAO, 2014). Confirma-se esse fato pela diminuição das referidas bandas após o tratamento térmico aplicado na MMT natural, que incidiu em sua desidratação.

Figura 18 – Espectro de FTIR das amostras de MMT natural e calcinada.



Fonte: Autoria própria (2020).

As bandas próximas à 1111 cm^{-1} até 911 cm^{-1} , características das montmorilonitas, correspondem às vibrações de alongamento das ligações entre Si-O, Al-O e Si-O-Si e as frequentes entre 795 a 668 cm^{-1} às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al (MOUSSOUT *et al.*, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2006). Rossetto *et al.* (2009) comenta que espectros mais regulares entre a banda de 1500-600 cm^{-1} prenuncia o mineral montmorilonita, corroborando com resultados anteriormente discutidos.

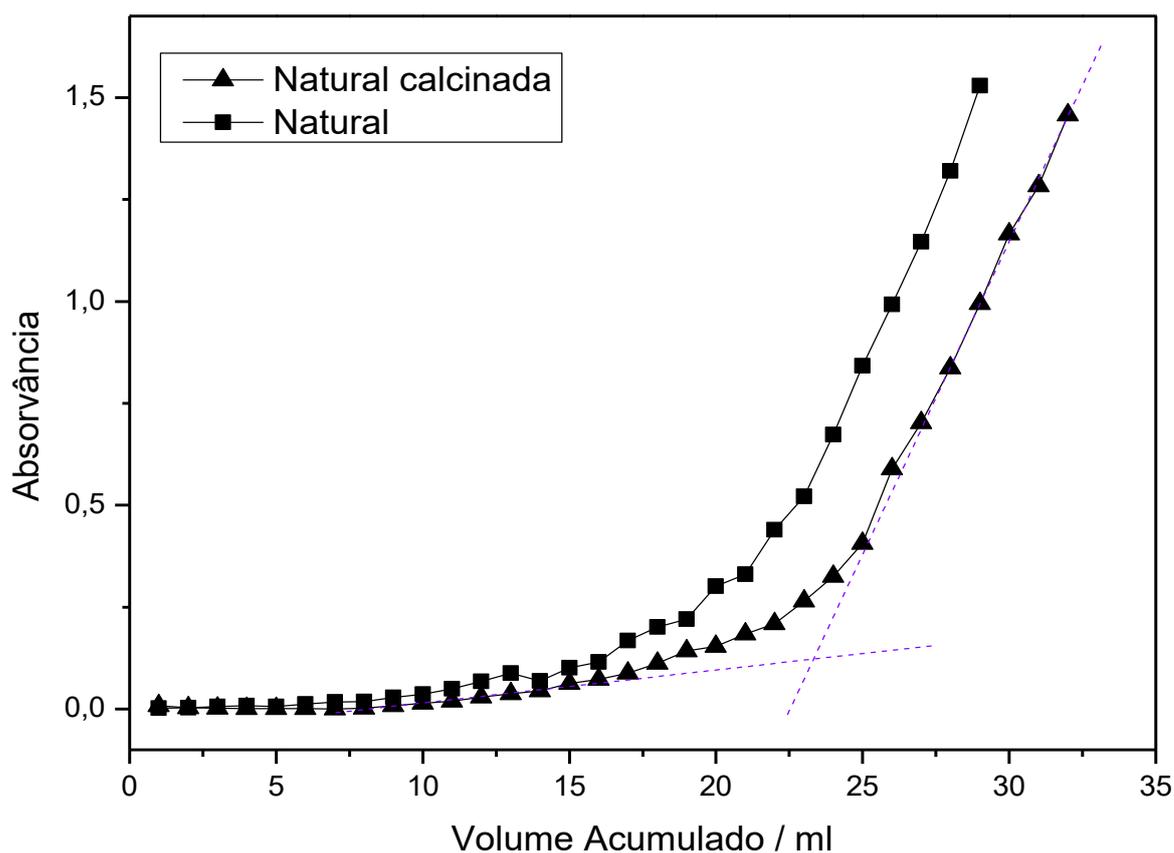
Comenta-se que a ausência de banda próxima a 1453 cm^{-1} é indicativo de uma montmorilonita cálcica e a inexistência de sinais na banda 2900-2800 cm^{-1} e em 1459 cm^{-1} indicativo de não ocorrência de grupos CH_2 e em 3001 cm^{-1} , de grupos CH_3 (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011; HA; XANTHOS, 2009). Contudo, a banda em

3620 cm^{-1} pode ser um indicativo de vibrações do grupo NH, possível contaminante reduzido consideravelmente após a calcinação (ARAÚJO *et al.*, 2006). Para além do espectro verificado, bandas entre 530-470 cm^{-1} relacionam-se com as ligações O-Mg e O-Al (HA; XANTHOS; 2009; LABORDE *et al.*, 2009).

5.1.4 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica

Quanto a sua CTC, foram realizados ensaios de leitura de saturação com azul de metileno para as amostras natural e pós ativação térmica (calcinação) com a utilização de um equipamento de UV-Vis. Avalia-se que ocorreu a ativação da MMT visto que a curva da amostra calcinada apresentou um avanço em relação à natural, conforme Figura 19. Opostamente, Laborde *et al.* (2009) realizou tratamento térmico em argilas e obteve-se diminuição da CTC, contudo atrela à forma com que o tratamento foi realizado, visto que a temperatura incide na oxidação interlamelar e perda dos grupos hidroxilas, sítio ativos da MMT (RAY; OKAMOTO, 2003). Destaca-se novamente a necessidade de controle durante o tratamento térmico do material natural.

Figura 19 – Perfil de saturação da MMT natural e pós ativação térmica pelo método de azul de metileno.



Fonte: Autoria própria (2020).

A partir do Volume *onset* extrapolado na curva de saturação ainda na Figura 19, calculou-se o valor da CTC da amostra calcinada em 46 meq/100g de argila, valor baixo comparado ao padrão das MMT brasileiras de 40 a 150 meq/100g (ALVES, 2017). Argilas de fontes naturais apresentam impurezas diversas e variáveis de, em média, 37% em massa de contaminantes como quartzo, caulinita, carbonatos, etc. (UTRACKI *et al.*, 2011). Estes materiais não apresentam sítios de troca iônica e pode-se atrelar a eles o valor encontrado de CTC.

Avaliando paralelamente aos dados de CTC e DRX, pode-se confirmar que o processo de calcinação não afetou negativamente parâmetros da MMT. A partir da caracterização da amostra natural de argila e dos resultados da calcinação, nota-se que o processo de tratamento térmico auxiliou na remoção de possíveis contaminantes ou interferentes, sem afetar consideravelmente seus sítios. Desta forma, possibilita-se que a organofilização da montmorilonita seja realizada com maior efetividade.

5.2 Caracterização das montmorilonitas funcionalizadas

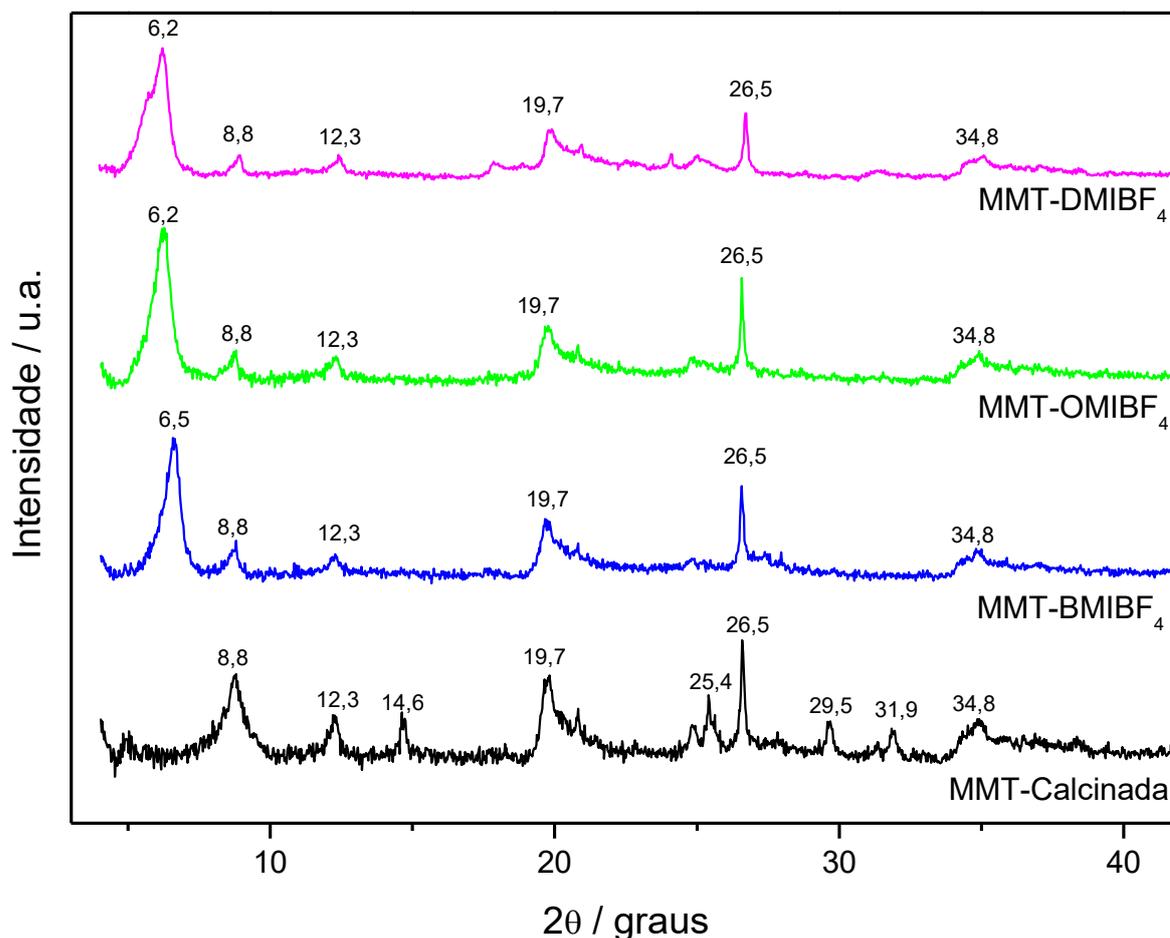
Após a síntese dos líquidos iônicos e funcionalização das MMT calcinadas em proporção de 125% da CTC, foram repetidas as análises de caracterização a fim de avaliar o êxito deste procedimento fundamental à composição polimérica. A seguir, apresentam-se discutidos os resultados de DRX, TGA/DTG e FTIR e ainda a análise térmica da variação do cátion dimetil referente aos líquidos iônicos e da atmosfera oxidativa.

5.2.1 Caracterização Estrutural

Analisando os perfis no difratograma da Figura 20, observa-se, em comparação à amostra de MMT calcinada, que o pico característico da argila ($8,8^\circ$) foi deslocado para ângulos menores de $6,5^\circ$, $6,2^\circ$ e $6,2^\circ$ nas três variações de cadeias carbônicas respectivamente – 4, 8 e 12, confirmando o alargamento dos espaçamento basal da MMT pelo processo de intercalação dos cátions metilimidazólio (KARAKEHYA; BILGIÇ, 2014). Contudo, o pico residual em $8,8^\circ$ pode indicar parcela de argila não intercalada, ainda que constatada diminuição de sua intensidade, sendo considerado como um pico de segunda ordem na MMT (BARBOSA *et al.*, 2006; FREITAS *et al.*, 2017; CAVALCANTI *et al.*, 2014). Este residual pode ser devido à

desidroxilação da MMT no tratamento térmico, desativando sítios de troca iônica, contudo sem grandes impactos na CTC como verificado anteriormente (AWAD *et al.*, 2014). Comparando também ao pico característico ($5,8^\circ$) apresentado pela MMT natural na Figura 17, verifica-se que o espaçamento basal das amostras funcionalizadas foi menor que da amostra inicial, contudo indagada sobre contaminantes e, por isso, tratada termicamente.

Figura 20 – Difratoograma das amostras de argilas natural calcinada e funcionalizadas.



Fonte: Autoria própria (2020).

A intensidade dos picos em 2θ de $14,6^\circ$, $29,5^\circ$ e $31,9^\circ$, surgidos após a ativação térmica da MMT, foi reduzida indicando positivamente ao processo de intercalação, possivelmente pela substituição dos grupos OH pelo sal orgânico, visto caráter amorfo dos líquidos iônicos. Os solventes orgânicos aumentam o espaçamento $d(001)$ e, por isso, diminuem o grau de cristalinidade da amostra (KHALAF; HEGAZY, 2012; SHAHLARI; LEE, 2012). Quanto aos minerais acessórios, os picos $19,7^\circ$, $26,5^\circ$ e $34,8^\circ$ igualmente não sofreram modificações relevantes em intensidade, confirmando suas características (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO,

2009; MENEZES *et al.*, 2010). O pico em 25,4°, proeminente na análise térmica anterior pelo rearranjo no reticulado cristalino, apresentou redução em sua intensidade, permitindo inferir que a temperatura do tratamento térmico não afetou o padrão estrutural da amostra calcinada e que houve igualmente interação com o solvente (LABORDE *et al.*, 2009).

Tabela 4 – Resultados da funcionalização sob o espaçamento basal das amostras de argila 4, 8 e 12.

Amostra	Cadeia Alquil	2θ (graus)	Espaçamento basal (nm)
MMT natural	-	5,8	1,54
MMT calcinada	-	8,8	1,00
MMT-BMIBF ₄	4	6,5	1,36
MMT-OMIBF ₄	8	6,2	1,41
MMT-DMIBF ₄	12	6,2	1,42

Fonte: Autoria própria (2020).

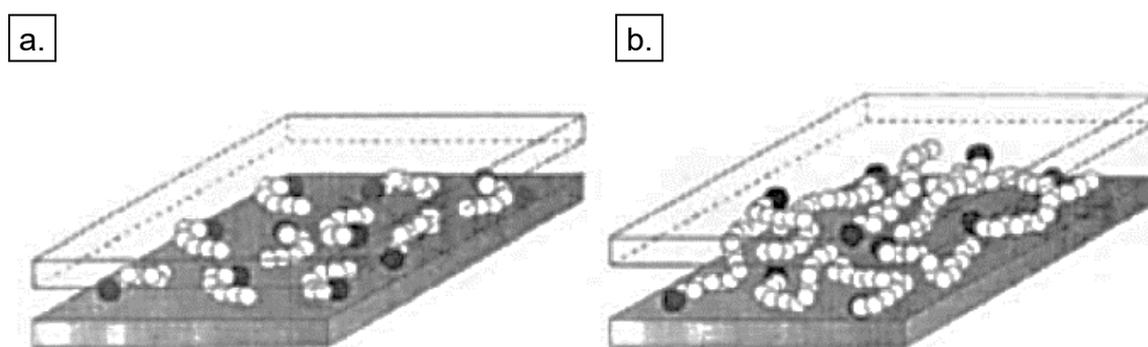
Quanto ao aumento dos espaçamentos basais d(001) da Tabela 4 calculados pela Lei de Bragg, avalia-se que os cátions imidazólios dos surfactantes orgânicos substituíram os íons trocáveis de cálcio da argila (CAVALCANTI *et al.*, 2014). Além disso, pela proporção dos valores, infere-se que os grupos alquilas organizaram-se em uma estrutura de monocamada paralela nas galerias da amostra MMT-BMIBF₄ (HU *et al.*, 2013; PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). Entretanto, os deslocamentos não foram proporcionais ao número de carbonos da cadeia alquila, visto que a amostra MMT-DMIBF₄ permaneceu com alargamento aproximado ao da MMT-OMIBF₄.

Para essas amostras, conclui-se que houve conformação de pseudo-bicamada, devido principalmente à baixa CTC da MMT natural (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). O aumento esperado em d(001) é por ação da angulação gerada nas cadeias carbônicas relacionada ao seu comprimento e concentrações superiores à 1,0*CTC de solventes (HU *et al.*, 2013). Contudo, constata-se que não houve tendência à arranjos perpendiculares ou parafínicos no espaço interlamelar conforme aumento da cadeia carbônica. Possivelmente, as cadeias foram curvadas durante a intercalação devido à pressão entre as galerias superar a do ambiente em condições de CTC baixa e aumento do número de carbonos conforme Figura 21 (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Pelo alinhamento dos picos 6,2° (Figura 20) nas amostras MMT-OMIBF₄ e MMT-DMIBF₄, considera-se mais efetivo o ganho em espaçamento interplanar para o

solvente orgânico OMIBF₄, possivelmente ligado então a melhor conformação das cadeias carbônicas. Beall e Goss (2004) estudaram a influência de cadeias de 4 a 18 carbonos, indicando que a partir de 10 carbonos induz-se uma inclinação de 0,22 nm por átomo adicionado. Neste estudo, não houve proporção estabelecida entre os três líquidos iônicos, corroborando a conformação em pseudo estrutura inferida para as amostras MMT-OMIBF₄ e MMT-DMIBF₄.

Figura 21 – Conformações de cadeias alquila a. curtas isoladas - monocamada lateral; b. intermediárias - pseudo-bicamada.



Fonte: PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008.

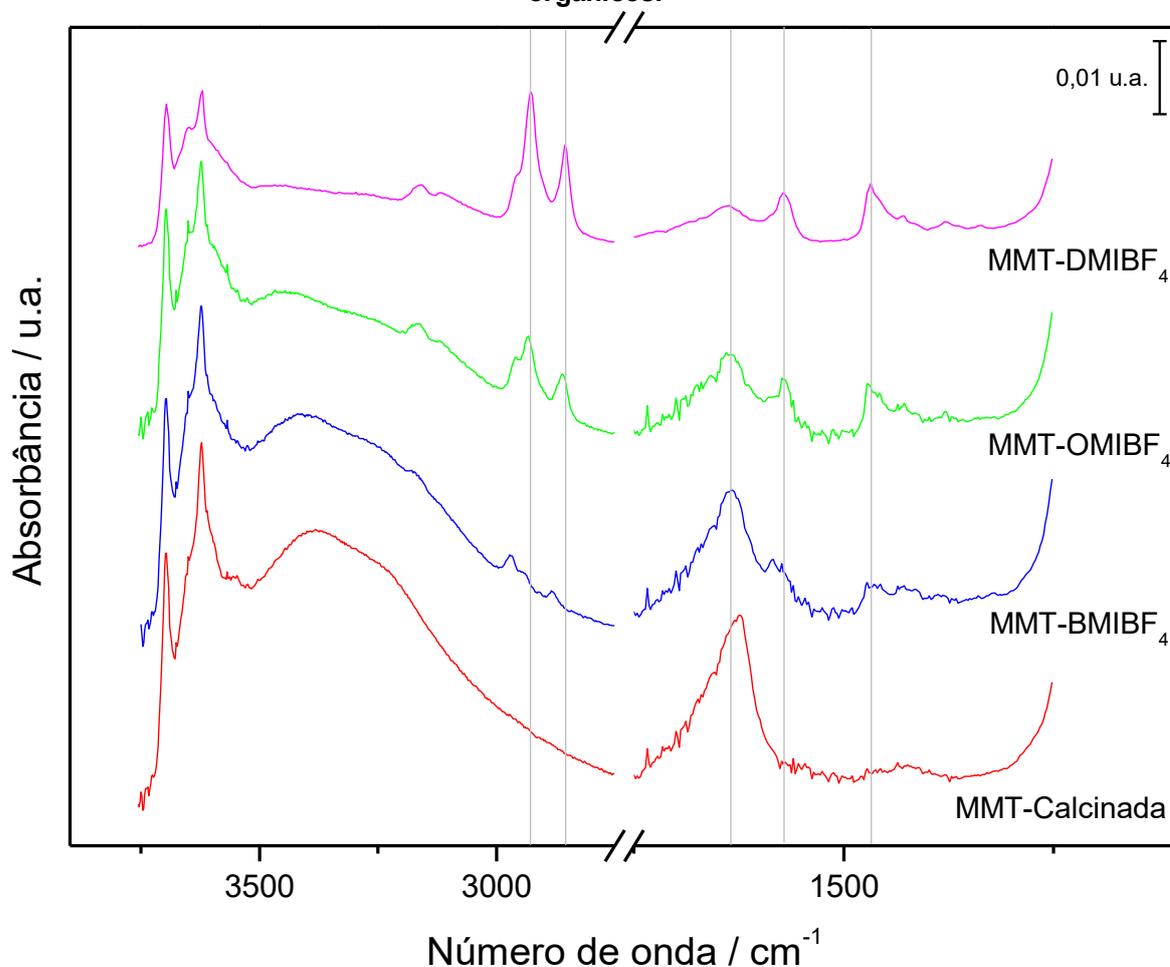
Também, Coelho, Santos e Santos (2007) comentam que, na funcionalização da MMT com surfactante alquilamônio, a expansão basal apresenta dois platôs nos intervalos de 4 a 10 e de 12 a 18 átomos de carbono. Igualmente aos alquilimidazólios, é possível indagar sobre a existência de uma contração da reflexão basal a partir de 8 átomos de carbono. Tais diferenças entre os estudos são justificadas pelo tamanho do cátion, visto ser influente direto do espaçamento basal, além das cadeias carbônicas (HA; XANTHOS, 2009). O arranjo interlamelar é influente importante do grau de esfoliação da MMT na composição polimérica e sua determinação é fundamentada nas medidas de difração de raios-X em conjunto aos espectros de infravermelho (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). A comparação entre os espectros de FTIR das amostras funcionalizadas e natural auxilia na análise de conformação, onde variação de bandas de baixa para alta frequência indica diminuição da ordenação (trans, sólido) e se intensifica a conformação gauche (líquida, desordenada) (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008).

Na Figura 22 encontra-se em detalhe os espectros de FTIR. Avaliando-se a funcionalização, as bandas entre 3200 e 3100 cm⁻¹ são atribuídas ao alongamento C=C-H/N=C-H nos anéis imidazólio, típica de absorções amplas de ligações de

hidrogênio, que confirmam que processo de troca ocorreu efetivamente (PUCCI *et al.*, 2012; AWAD *et al.*, 2004).

As bandas localizadas entre a faixa 3000 e 2800 cm^{-1} e na banda de 1470 cm^{-1} são características, respectivamente, do estiramento simétrico e assimétrico dos grupos metileno (CH_3 e CH_2) das cadeias de hidrocarbonetos dos líquidos iônicos e da vibração de flexão dos grupos orgânicos à base de imidazólio, reafirmando a intercalação dos líquidos iônicos nas camadas da MMT (HA; XANTHOS, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2006). A banda observada em torno de 1630 cm^{-1} no espectro da MMT-Calcinada é referente a vibração de flexão das moléculas de água H-O-H absorvidas pelo silicato e sua diminuição, nos casos das LI-MMT, demonstra o aumento da hidrofobicidade da argila funcionalizada (KARAKEHYA; BILGIÇ, 2014).

Figura 22 – Espectros de FTIR com detalhe para bandas características dos solventes orgânicos.



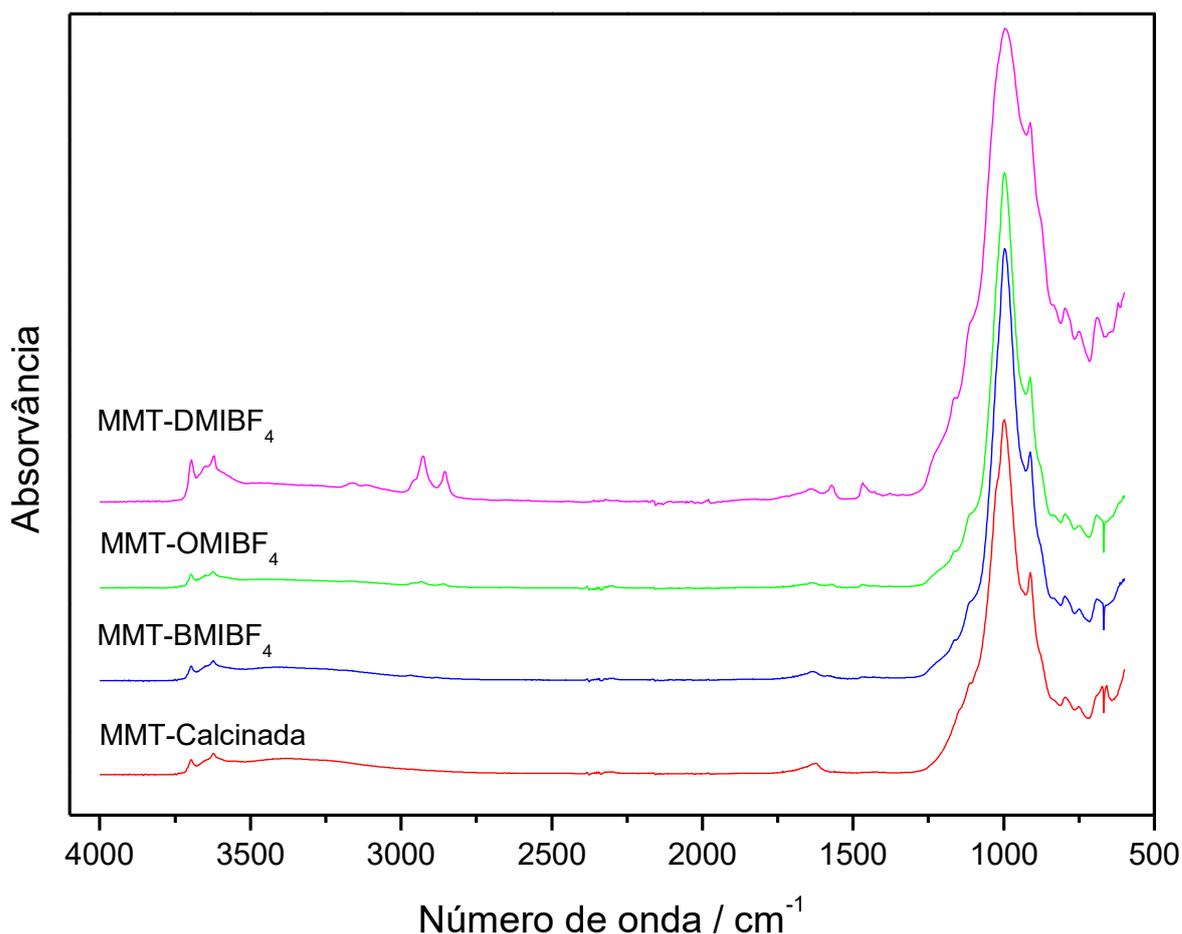
Fonte: Autoria própria (2020).

Avalia-se então que o deslocamento dos grupos metileno em 2970 cm^{-1} de MMT-BMIBF₄ para 2928 cm^{-1} para MMT-OMIBF₄ e MMT-DMIBF₄, ou seja, de menor frequência é indicativo de maior ordenação (PAIVA; MORALES; DIAZ, 2008). Além

da estrutura monocamada lateral, verifica-se então com o aumento da cadeia carbônica uma tendência ao arranjo trans, semelhante a um sólido. Ainda que apresente facilidade na troca de cátions e ser adequado à industrialização, o estado sólido mais estável pode desfavorecer a composição com polímero (BEALL; GOSS, 2004).

Na Figura 23, compara-se os espectros completos da amostra calcinada com as LI-MMT. Com exceção da amostra MMT-DMIBF₄, verifica-se que não houve mudanças nas absorções dos grupos Si-O-Al (795 a 668 cm⁻¹), indicativo de que a interação com o solvente não ocorreu numerosamente pelas laterais das camadas (ARAÚJO *et al.*, 2006; ALVES, 2017). Contudo, a banda em 1000 cm⁻¹ está relacionada à intercalação do solvente e o alargamento visível desta para a amostra MMT-DMIBF₄ remete a não esfoliação da MMT (KARAKEHYA; BILGIÇ, 2014). Ainda, o surgimento de sinais nas amostras funcionalizadas próximos a 1462 cm⁻¹ é indicativo da troca iônica dos cátions monovalentes Ca²⁺ da MMT natural por cátions orgânicos imidazólio do LI (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011).

Figura 23 – Comparativo dos espectros de FTIR para amostras calcinada e funcionalizadas.



Fonte: Autoria própria (2020).

Ha e Xanthos (2009) comentam também sobre a flexão e alongamento de ligações C-C nas bandas a 500 cm^{-1} e entre 1200 a 800 cm^{-1} , condizentes com o aumento sucessivo dos sinais conforme cadeias carbônicas mais longas e expressivo para a MMT-DMIBF₄. A citar, a banda visível presente no espectro da amostra MMT-OMIBF₄ em 1570 cm^{-1} deve-se ao alongamento das ligações C-C e C-N do anel imidazólio (PUCCI *et al.*, 2012). Ainda na Figura 23, a água interlamelar cria a banda larga visível na região entre 3700 e 3500 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento dos grupos OH e a banda de vibração angular H-O-H na região de 1650 a 1400 cm^{-1} (AWAD *et al.*, 2014). O abrandamento da banda em 1640 cm^{-1} deve-se a diminuição dos grupos H-O-H, ou seja, uma desidratação da montmorilonita e o aumento de sinais adjacentes referem-se aos grupos CH₂. As vibrações verificadas na banda de 2390 a 2270 cm^{-1} podem corresponder às moléculas de CO₂ não dissociadas.

Analisando os espectros, verifica-se que, com o aumento das cadeias carbônicas, os arranjos interlamelares se tornaram mais desordenados, podendo ser a motivação da contração dos $d(001)$ encontrada para a amostra MMT-DMIBF₄ na análise de DRX. Assim, os resultados de infravermelho complementam as conclusões dos difratogramas, indicando que conforme o número de átomos de carbono, ocorreu o aumento da desordenação dos arranjos, tendendo de monocamada à pseudo-camada e estagnando o espaçamento basal (YU *et al.*, 2014).

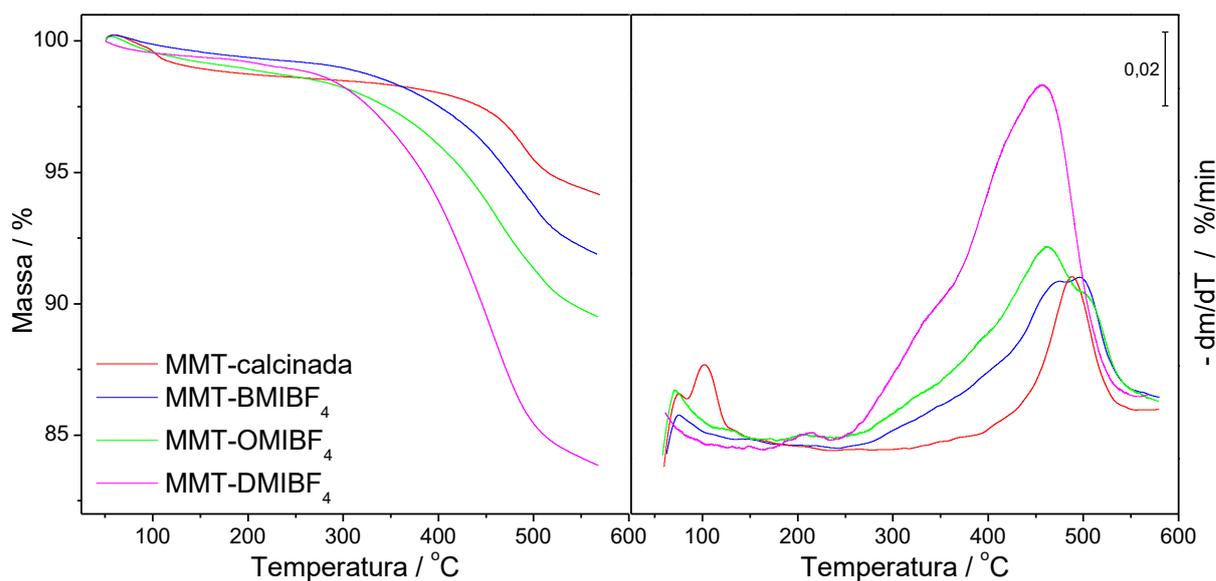
5.2.2. Caracterização Térmica

Pela análise térmica das argilas funcionalizadas, apresentada na Figura 24, nota-se para todas as amostras um primeiro evento térmico de desidratação que finda-se antes dos 150°C e, a diante, inicia-se uma segunda perda referente à degradação das cadeias carbônicas C 4, 8 e 12 em duas fases até próximo de 550°C (PUCCI *et al.* (2012). Neste intervalo de degradação, a primeira fase inicia-se após 250°C e corresponde às moléculas adsorvidas na superfície externa das lamelas ou moléculas com interações SiOH em posições periféricas nas bordas das camadas (XIE *et al.*, 2002; ALVES, 2017). A segunda fase de perda de massa, visível próximo aos 500°C em picos duplos das amostras MMT-BMIBF₄ e MMT-OMIBF₄, condiz às espécies de LI intercaladas entre as camadas do silicato (LIVI *et al.*, 2011).

Beall e Goss (2004) apresentaram resultados semelhantes ao funcionalizarem uma MMT sódica com três complexos de n-alquil pirrolidonas - metil, octil e dodecil,

contudo indicam que cadeias muito curtas não incidem na ampliação do espaçamento basal. Quanto ao desaparecimento do pico duplo inicial visível na MMT calcinada a 100°C, este processo possivelmente deve-se à substituição dos cátions de cálcio e magnésio da amostra natural pelos grupos orgânicos dos LI. Acima de 550°C, observa-se possíveis perdas de moléculas de água interlamelar e a degradação do carbono residual dos surfactantes.

Figura 24 – Curvas de decomposição térmica (TGA) e variação da massa em função da temperatura (-DTG) das amostras de MMT calcinada e funcionalizadas.



Fonte: Autoria própria (2020).

A amostra MMT-BMIBF₄ mostrou mais estável termicamente e, ao final da análise (550°C), apresentou 91% de massa preservada. Em concordância aos estudos de Pucci *et al.* (2012) para sais de alquil-imidazólio, a estabilidade térmica diminui de acordo com o aumento de átomos de carbono a partir de 5-6 no grupo alquil, na comparação de cadeias de 1, 6 e 12. Awad *et al.* (2014) corroboram com resultados que indicam correlação entre o aumento da cadeia – propil, butil, decil, hexadecil, octadecil, eicosil – e a redução da estabilidade térmica, igualmente com ânions BF₄. Respectivamente, as massas preservadas foram de 91, 89 e 83% nas amostras de MMT funcionalizadas com butil, octil e dodecil, próximas aos 93% da amostra natural ao final da análise. Por isso, infere-se que os líquidos iônicos não reduziram drasticamente a estabilidade térmica do material como nos casos de aplicação com sais quaternários de amônio que, em mesma proporção da CTC, indicam perdas de massa de 55% (BARBOSA *et al.*, 2010).

Analisando então as curvas derivadas da análise térmica, a acentuação do pico em 220°C para a amostra MMT-DMIBF₄, não identificada na curva do líquido

iônico DMIBF₄, é indicativo da decomposição de espécies menos estáveis absorvidas fisicamente na superfície externa da MMT (YU *et al.*, 2014). Esta suposição alinha-se à análise de DRX para a amostra que indicou maior desarranjo interlamelar e menor espaçamento basal em relação à expectativa de intercalação da cadeia de 12 carbonos. Na faixa próxima aos 500°C, verifica-se o deslocamento do pico de degradação para temperaturas menores conforme o aumento da cadeia carbônica, por serem termicamente menos estáveis (AWAD *et al.*, 2004).

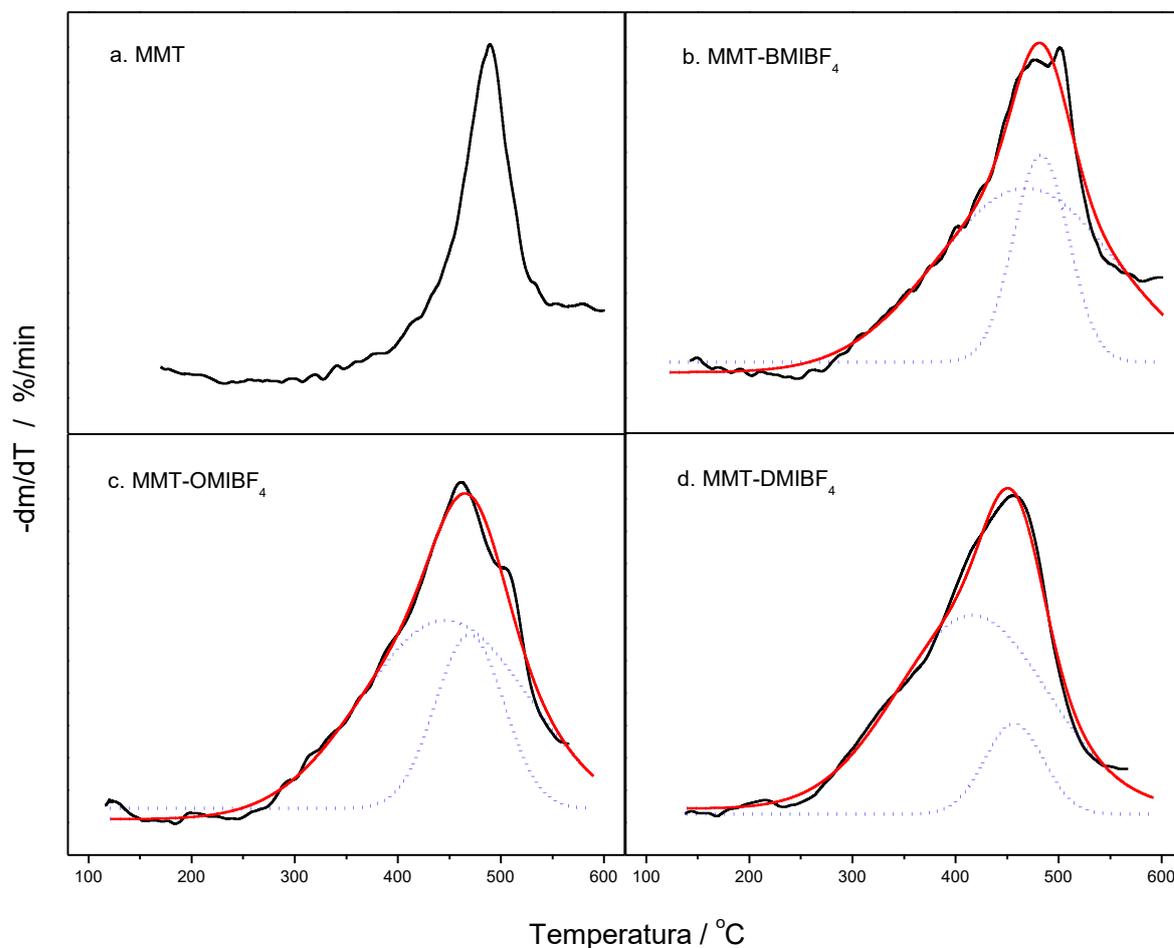
Quanto à porcentagem de LI utilizados para funcionalizar, analisa-se que os 125% da CTC foram adequados para todas as amostras visto que os teores de água presente nas três amostras organofilizadas foram reduzidos, observando-se a faixa de 100°C das curvas DTG. Barbosa *et al.* (2010) e Alves (2017), que utilizaram concentrações de 100% e 125% respectivamente, comentam em seus resultados que porcentagens maiores são prescindíveis, além de ambientalmente desfavoráveis. Livi *et al.* (2010), que utilizaram 2CTC e analisaram a influência da lavagem das argilas pós funcionalização, afirmam que o processo é dispendioso e que 0,5CTC foi suficiente para o tratamento da argila.

A fim de especificar a influência dos LI nas curvas gravimétricas, avalia-se na Figura 25 conjuntamente os perfis da derivada primeira (DTG) das variações da massa em relação ao a temperatura (dm/dT) e as respectivas deconvoluções obtidas através de funções Gaussianas distinguindo processos ligados a degradação dos LI e da desidroxilação da MMT. O estudo da deconvolução, recomendado pelo Comitê de Cinética ICTAC (*International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry*), auxilia na análise de etapas cinéticas sobrepostas, separando a curva principal em individuais. Observado a curva da amostra natural de MMT (Figura 25 a.), a simetria do perfil vertical indica que há de fato somente uma única etapa de perda de massa, reação condizente com o resultado do tratamento térmico aplicado na amostra. Nos demais quadrantes, a curva preta representa a decomposição da amostra funcionalizada e a vermelha seu comportamento simulado, gerada a partir da soma das curvas ajustadas (azuis) de deconvolução.

Analisando então os perfis das amostras funcionalizadas (Figura 25 b., c. e d.), a perda de simetria das curvas deve-se a ocorrência de dois processos térmicos, o que torna o mecanismo de degradação da MMT mais complexo. Nas curvas ajustadas, as mais largas referem-se à eliminação dos líquidos iônicos e as estreitas à desidroxilação da MMT, onde verifica-se a relação de maior a cadeia carbônica,

menor o sinal do silicato. Isto pode ser justificado pelo confinamento dos LI nas entre camadas da MMT, estando termicamente mais estabilizados (ALVES, 2017).

Figura 25 – Curvas -dTg e deconvoluções das amostras funcionalizadas de MMT por líquidos iônicos.



Fonte: Autoria própria (2020).

5.3 Caracterização dos filmes compósitos PBAT/PLA e LI-MMT

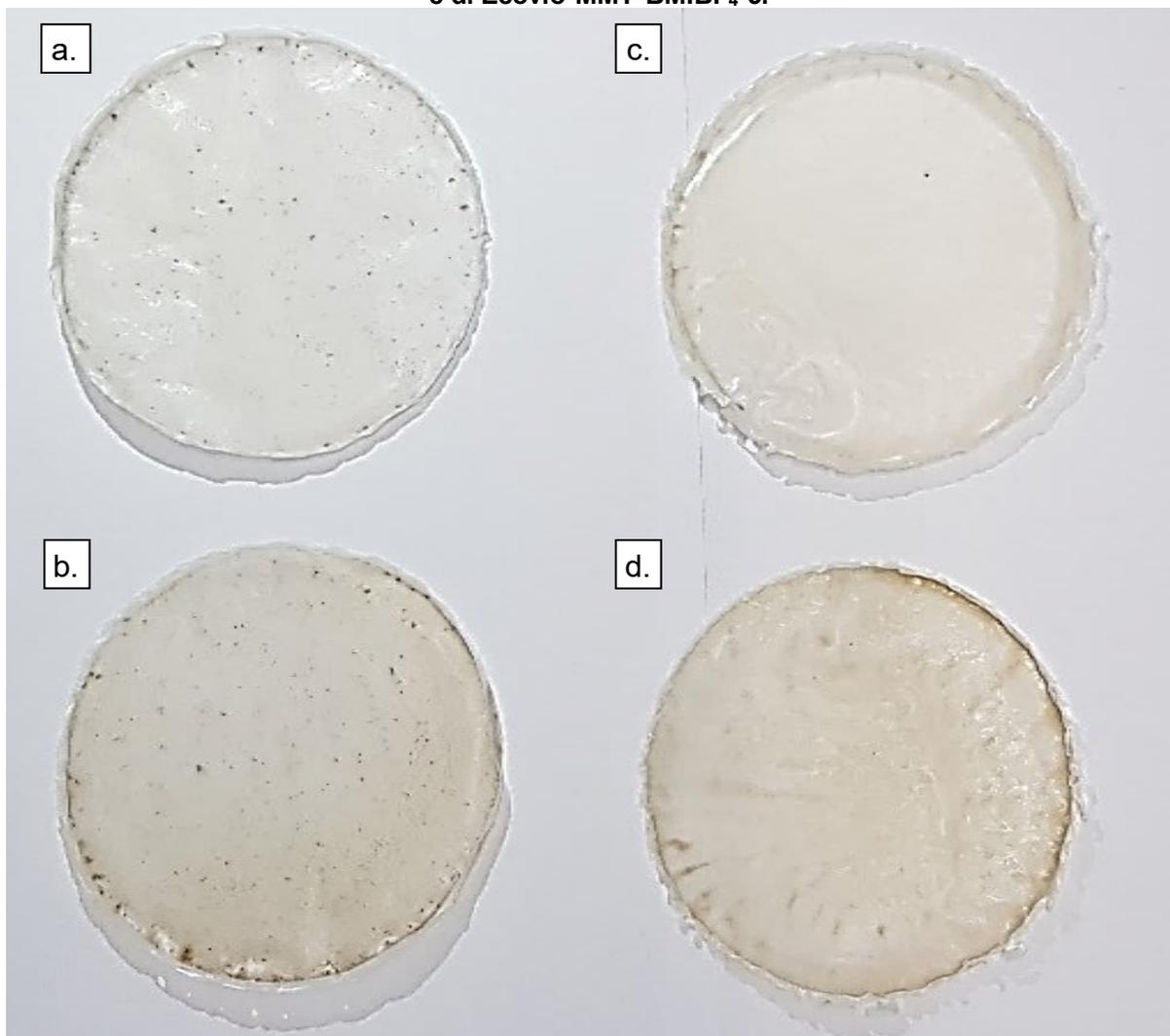
Após confirmar a intercalação dos três líquidos iônicos nas intercamadas do silicato, compósitos foram obtidos por *casting* originando filmes com composições de 0, 2,5 e 5% LI-MMT incorporadas à blenda PBAT/PLA. Nesta seção estão apresentados e discutidos os resultados obtidos destas combinações e os efeitos nas propriedades do compósito.

5.3.1 Análise visual dos filmes

A Figura 26 apresenta os resultados da funcionalização para as amostras de Ecovio-MMT calcinada e Ecovio-MMT-BMIBF₄. Após preparação de uma solução matriz com a blenda dissolvida em clorofórmio e introdução das MMT organofílicas,

os filmes obtidos por *casting* permitem uma avaliação visual dos efeitos do solvente e a dispersão da argila na composição polimérica. Assim, verifica-se que os filmes contendo LI-MMT apresentam um padrão de dispersão mais homogêneo, diferente dos filmes com MMT natural calcinada que apresentou aglomerados.

Figura 26 – Filmes compósitos a. Ecovio-MMT-2,5, b. Ecovio-MMT-5, c. Ecovio-MMT-BMIBF₄-2,5 e d. Ecovio-MMT-BMIBF₄-5.



Fonte: Autoria própria (2020).

Os mesmos comportamentos foram verificados para os demais filmes – octil e dodecil – e respectivas porcentagens em massa (2,5% e 5% MMT/Blenda). Ha e Xanthos (2014) comentam em seu trabalho que líquidos iônicos de menor massa molar apresentaram dispersão inferior ao compararem LI de massa 200 g/mol e 600 g/mol. Neste estudo, a variação entre massas molares é inferior, não sendo detectado a olho nu diferenças atreladas na dispersão das LI-MMT nos filmes. Observa-se ainda que, apesar da persistência de aglomerados, o filme Ecovio-MMT em 5% apresentou mudança na sua coloração e sem aparente aumento de aglomerados, o que permite

indicar possível dispersão da MMT. Delpech, Miranda e Santo (2011) comentam que sistemas com adição superior a 2,5% de argila em massa apresentam maior sedimentação, podendo então ser possível causa da coloração diferenciada entre os filmes de proporção 2,5 e 5%.

Destaca-se, conforme apresentado por Yazdanbakhsh *et al.* (2011), que a quantificação da dispersão não deve incorporar parâmetros subjetivos. Por isso, define-se que a dispersão almejada é a esfoliação completa do silicato na composição com a blenda PBAT/PLA, objetivando a escala nanométrica que atrela propriedades avançadas ao compósito. A fim de esclarecer tais indagações, resultados de análises térmicas, mecânicas e estruturais foram realizadas e encontram-se discutidas.

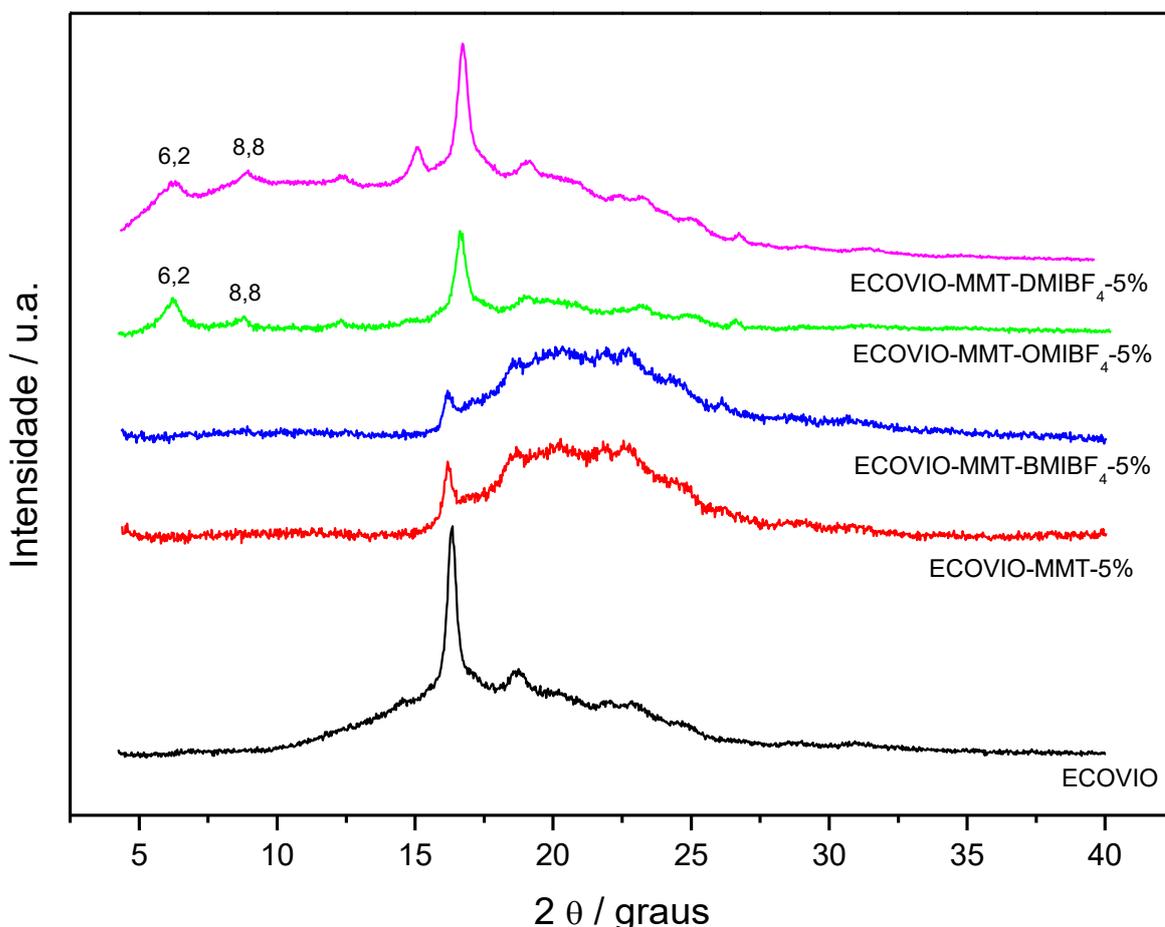
5.3.2 Caracterização Estrutural

Os difratogramas apresentados na Figura 27 permitem avaliar inicialmente o estado de dispersão e esfoliação das argilas funcionalizadas (LI-MMT) por meio da análise da posição, forma e intensidade das reflexões basais das camadas de silicato (RAY; BOUSMINA, 2005). Retomando os picos característicos (Figura 20), a MMT calcinada apresenta pico em $8,8^\circ$ e as LI-MMT apresentam picos próximo a 6° . No difratograma dos compósitos (Figura 27), é possível sugerir que houve a delaminação total do silicato para os filmes Ecovio-MMT e Ecovio-MMT-BMIBF₄ devido ao desaparecimento dos picos característicos das argilas (SHAHLARI; LEE, 2012; KARAKEHYA; BILGIÇ, 2014). Isso ocorre devido à extensa separação das camadas associadas e dispersão aleatória das plaquetas de argila na blenda PLA/PBAT e, por isso, há indícios de formação de nanocompósitos esfoliados (KRIKORIAN; POCHAN, 2003; PUCCI *et al.*, 2012). Diferenciadamente, Ray e Bousmina (2005) comentam que para casos de nanocompósitos intercalados, as reflexões basais continuam detectadas nos difratogramas, relacionadas às maiores alturas interlamelar restantes.

Quanto as amostras contendo as cadeias carbônicas octil e dodecil, os picos de primeira e segunda ordem característicos permaneceram no difratograma dos filmes Ecovio-MMT-OMIBF₄ e Ecovio-MMT-DMIBF₄, indicando que não houve dispersão da LI-MMT (SHAHLARI; LEE, 2012). As mudanças nas larguras dos picos e nas intensidades confirmam que houve interação entre a matriz polimérica e a LI-MMT (ARAÚJO *et al.*, 2006). Contudo, neste caso as camadas das argilas mantiveram seus empilhamentos visto que seus picos não apresentaram deslocamentos em 2θ menores, inferindo assim que não houve aumento da distância basal por intercalação

da blenda PLA/PBAT nos espaços interlamelares (PUCCI *et al.*, 2012). Então, sugere-se que houve a formação de microcompósitos (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Figura 27 – Difratomogramas dos filmes Ecovio com 5% em massa das amostras de LI-MMT.



Fonte: Autoria própria (2020).

O filme Ecovio-MMT-DMIBF₄ apresentou fase amorfa considerável na faixa de 2θ de 5° a 10° diferentemente das outras quatro análises apresentadas. Provavelmente esta fase deve-se à parcela do surfactante que interagiu nas laterais das camadas da MMT, verificado nas análises de FTIR, e também à irradiação da cauda orgânica para fora superfície interlamelar, parcela organofílica afim ao polímero e amorfa (ARAÚJO *et al.*, 2006; ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Outra análise importante refere-se ao aumento da hidrofobicidade das amostras de LI-MMT conforme o aumento do número de carbonos da cadeia (KARAKEHYA; BILGIÇ, 2014). A blenda PBAT/PLA apresenta grupos moderadamente polares e, por isso, apresentou melhor interação com a cadeia de 4 carbonos e também com a argila não funcionalizada que apresenta superfície hidrofílica (polar) por seus cátions trocáveis como Ca⁺ (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011). Ainda que os líquidos iônicos apresentem caráter anfifílico, as

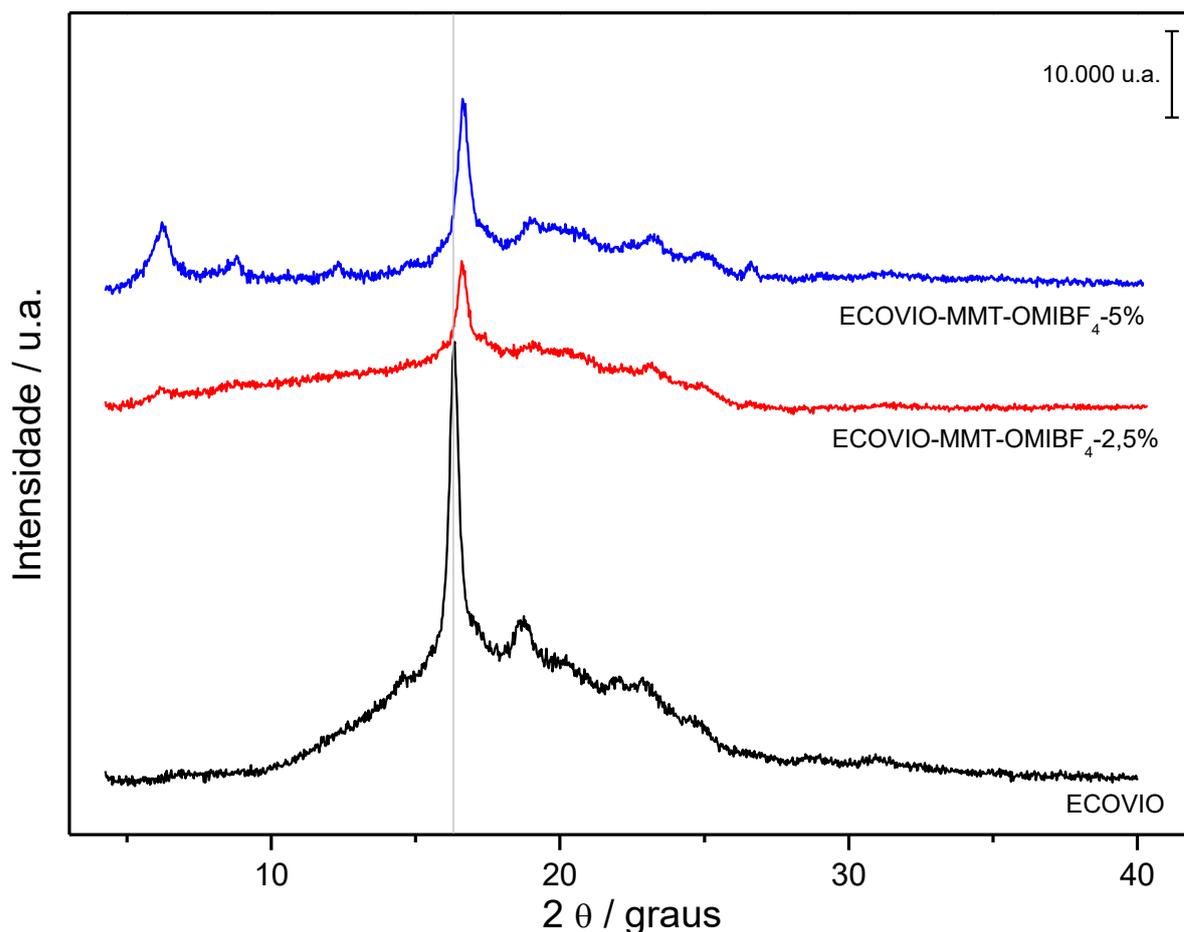
amostras MMT-OMIBF₄ e MMT-DMIBF₄ tornam-se mais hidrofóbicas (MOHAPATRA; MOHANTY; NAYAK, 2014). Este fato pode ser verificado pela intensificação do pico em 16° nestas amostras, característico do PLA, e que tem relação direta entre sua acentuação e o aumento da cristalinidade da fase dispersa (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014).

Sobre a cristalinidade do PLA, verifica-se no difratograma do filme puro que a blenda já apresenta alta cristalinidade deste componente. Nos filmes Ecovio-MMT e Ecovio-MMT-BMIBF₄ esta é reduzida devido à polaridade da argila natural e do cátion imidazólio que levam à forte interação por ligações de hidrogênio com o grupo carbonila das macromoléculas do PLA e o grupo hidroxila e imidazólio respectivamente (MOHAPATRA; MOHANTY; NAYAK, 2014; SOUZA *et al.*, 2014). Avaliando a perceptível diminuição da intensidade do pico característico do PLA nos filmes Ecovio-MMT e Ecovio-MMT-BMIBF₄, infere-se igual redução no grau de cristalinidade do filme devido à desordem das plaquetas da MMT esfoliadas (KRIKORIAN; POCHAN, 2003).

Para os filmes Ecovio-MMT-OMIBF₄ e Ecovio-MMT-DMIBF₄, o deslocamento do pico principal do PLA deve-se à diminuição na porcentagem de cadeias poliméricas a serem intercaladas e também ao aumento do empilhamento das camadas intercaladas de silicato (RAY; BOUSMINA, 2005). A banda entre 15° a 25°, refere-se à fase cristalina do PBAT na blenda, apresentou interação semelhante nos filmes Ecovio-MMT e Ecovio-MMT-BMIBF₄. Para o filme Ecovio-MMT-OMIBF₄ esta fase foi abrandada, sugerindo interação entre o LI octil e o PBAT (SILVA; OLIVEIRA; ARAÚJO, 2014).

A Figura 28 que compara os filmes Ecovio-MMT-OMIBF₄ em 2,5% e 5% p/p apresenta a influência da proporção de carga na fase cristalina do PLA, onde é possível avaliar nos difratogramas os deslocamentos dos picos sucessivos entre as cargas adicionadas e a existência de cadeias poliméricas não intercaladas. Nos filmes Ecovio-MMT-BMIBF₄ apresentados na Figura 29, não confere-se o deslocamento do pico respectivo do PLA em ambas as proporções, corroborando aos indícios de esfoliação ou de redução expressiva do empilhamento do silicato.

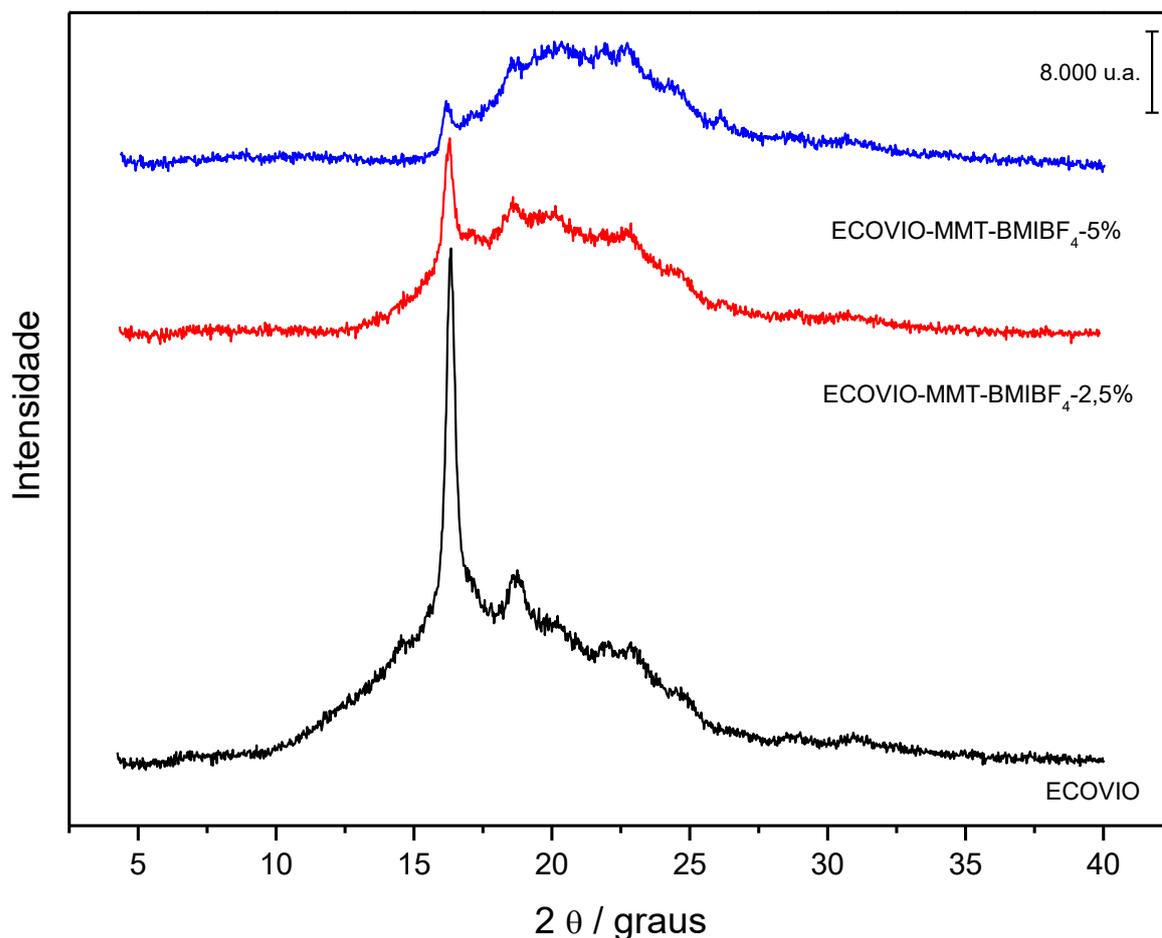
Figura 28 – Difratomogramas dos filmes de Ecovio com amostra de MMT-OMIBF₄ em proporções de 0%, 2,5% e 5% (p/p).



Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 28 e Figura 29 permitem ainda a avaliação dos efeitos da proporção de argila nos filmes Ecovio-MMT-BMIBF₄ e Ecovio-MMT-OMIBF₄ em 2,5% e 5% p/p para os picos característicos da MMT de 2θ em 6° . Nota-se que, para a proporção de 2,5% do filme Ecovio-MMT-OMIBF₄, houve um abrandamento considerável do pico principal da esmectita ($6,2^\circ$), o que pela literatura é um indicativo não conclusivo de intercalação. Ainda que na análise visual dos filmes não tenham sido constatados aglomerados de argila, não é possível deduzir que houve esfoliação no filme Ecovio-MMT-OMIBF₄-2,5. Além disso, identifica-se o pico respectivo no filme em proporção de 5%, indicando a relação entre a proporção de carga e a saturação espacial nos filmes. As mesmas situações foram encontradas para os filmes de Ecovio-MMT-DMIBF₄. Para os filmes Ecovio-MMT-BMIBF₄ da Figura 29, é possível verificar a ausência do pico da MMT em ambas as proporções.

Figura 29 – Difratogramas dos filmes de Ecovio com amostra de MMT-BMIBF₄ em proporções de 0%, 2,5% e 5% (p/p).

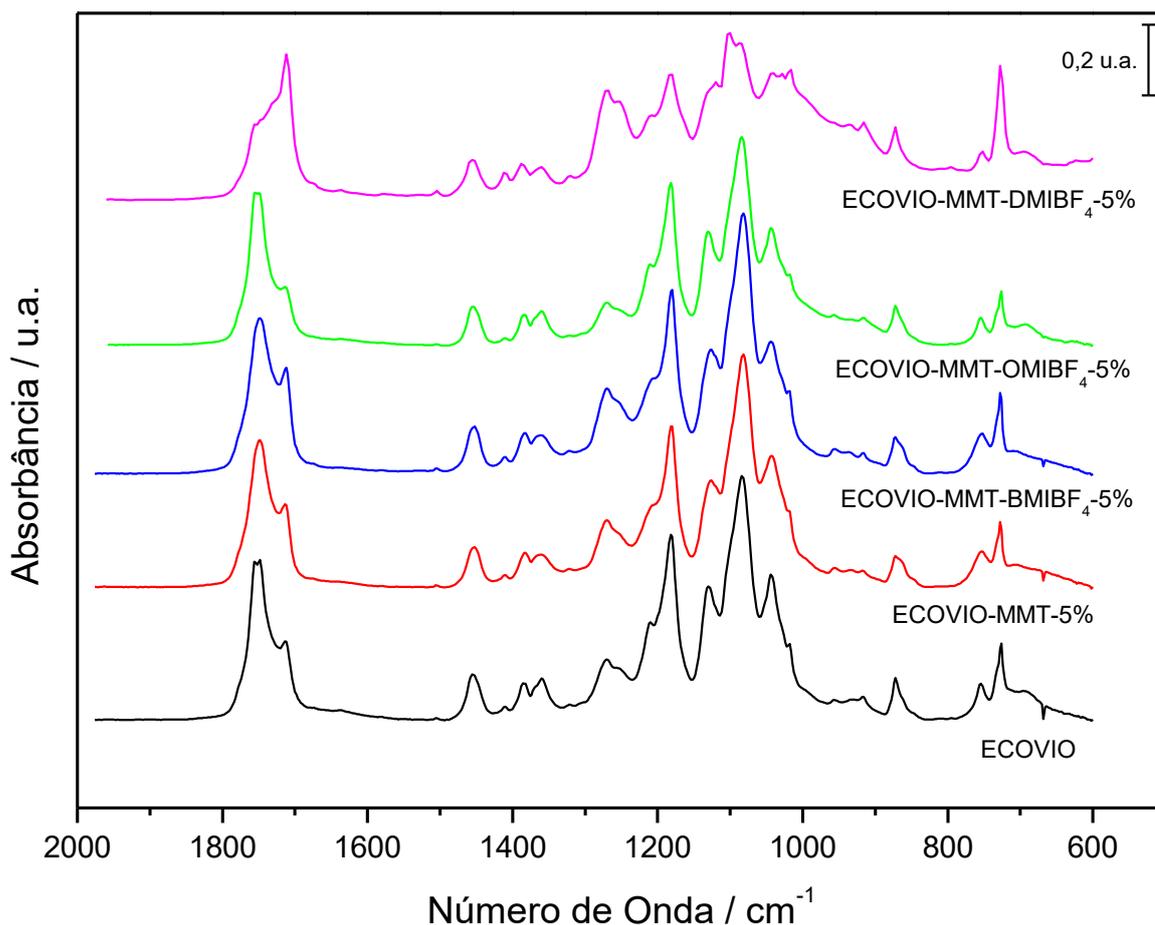


Fonte: Autoria própria (2020).

Contudo, Ray e Bousmina (2005) comentam que, além da esfoliação, fatores como a intercalação e a concentração de silicato incidem em uma difração sem características, carecendo de demais análises para sua determinação. Sendo assim, a fim de refinar a discussão sobre a estrutura dos compósitos, é apresentada os padrões de infravermelho (FTIR).

Na Figura 30 observa-se os espectros dos filmes nas bandas características aos polímeros da blenda, PBAT e PLA, com 5% em massa de LI-MMT definidos como amostras representativas para análise da interação entre a matriz e as cargas funcionalizadas. Tal mudança pode ser associada tanto às interações entre os grupos carboxila do PLA com grupos funcionais dos LI ou da MMT, quanto às alterações no arranjo conformacional das cadeias do PLA para um estado mais compacto pelas plaquetas da LI-MMT (ALVES, 2017). Corrobora-se, assim, com a proposição de esfoliação para estas amostras conforme analisado nos difratograma de DRX. Para os filmes Ecovio-MMT-DMIBF₄ e Ecovio-MMT-DMIBF₄, não houve deslocamento da banda indicando baixa interação com o PLA.

Figura 30 – Destaque às bandas da blenda PBAT/PLA em espectros de infravermelho (FTIR) dos filmes compósitos com MMT em 5% p/p.



Fonte: Autoria própria (2020).

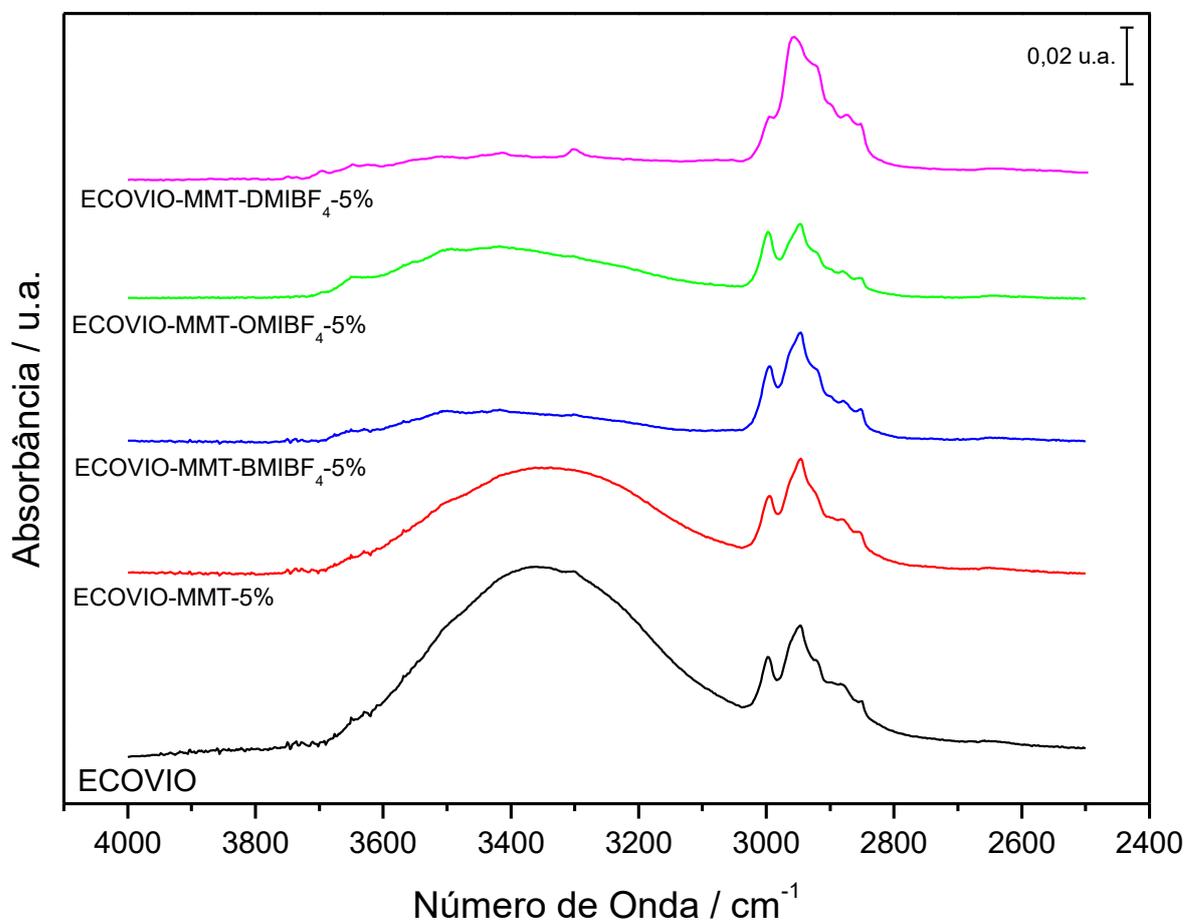
Na banda de absorção do PBAT em 1711 cm^{-1} , observou-se alterações em as amostras contendo montmorilonita funcionalizada, com expressividade para a cadeia dodecil (FREITAS *et al.*, 2017). Igualmente, a banda 1050 cm^{-1} referente as ligações Si-O apresentou alteração somente para a amostra Ecovio-MMT-DMIBF₄, reduzida devido possivelmente a interação do PBAT polar com os grupos hidroxilas das folhas tetraédricas (Si-OH) e nas folhas octaédricas (Fe-OH) superfícies das argilas (Figura 4) (KARAKEHYA; BILGIÇ, 2014). A presença de três bandas entre $1200\text{ e }1000\text{ cm}^{-1}$ no filme de Ecovio confirma a existência de uma fase cristalina pura da blenda e suas alterações nos filmes compósitos indicam influência do solvente na cristalinidade do PBAT/PLA (ERCEG *et al.*, 2014).

Ainda, as bandas localizadas entre $1470\text{ e }1250\text{ cm}^{-1}$ correspondem as vibrações de metileno (CH) com flexão assimétrica oscilação e torção, indicando alterações na torção para a Ecovio-MMT-DMIBF₄ (ERCEG *et al.*, 2014). Esta alteração pode ser atrelada ao reduzido espaço para intercalação das cadeias poliméricas na LI-MMT não esfoliada. Quanto as demais diferenças obtidas para o filme dodecil, não

foram encontrados indícios suficientes para suas explicações, mas sim que pode estar relacionado à questão da impermeabilização da gerada pelas longas cadeias carbônicas. No geral, demais variações de intensidade nas regiões observadas não apresentaram relações claras com as bandas relacionadas ao PLA (ALVES, 2017; DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011).

Alves (2017) comenta que as principais alterações são conferidas em nanocompósitos de PLA nas bandas entre 1800 e 500 cm^{-1} , mas cabe ainda a análise dos espectros entre 3000 e 2500 apresentados na Figura 31 (ERCEG *et al.*, 2014). Visto que a banda entre 3700 e 3500 cm^{-1} é atribuída a vibração de estiramento dos grupos OH e grupos hidroxila livres, a banda larga em cerca de 3400 cm^{-1} se deve à água fortemente ligada ao PBAT por ser altamente hidrofílico (PAULA; MANO, 2012; FREITAS *et al.*, 2017).

Figura 31 – Espectros de infravermelho (FTIR) dos filmes compósitos PBAT/PLA e MMT em 5% p/p.



Fonte: Autoria própria (2020).

Considerando que tal banda larga foi reduzida à medida do comprimento da cadeia carbônica dos LI, igualmente aos espectros das amostras de LI-MMT (Figura 22), é possível avaliar que a hidrofobicidade do grupo alquila contribuiu com diminuição

dos terminais OH do compósito (KARAKEHYA; BILGIÇ, 2014; FREITAS *et al.*, 2017). Sobrepostas à banda larga, estudos destacam que as ligações de absorções N=C-H e N-H do grupo imidazólio hidrofílico nas bandas entre 3300 e 3100 cm^{-1} auxiliam na difusão da água no processo de compostagem da blenda, amenizando impactos negativos à sua biodegradabilidade (PUCCI *et al.*, 2012; AWAD *et al.*, 2004; FREITAS *et al.*, 2017).

Ainda na Figura 31, nas amostras onde há indícios de esfoliação do silicato (MMT e MMT-BMIBF₄), as bandas de 3000 a 2800 cm^{-1} atribuídas à deformação dos grupos CH₂ do PBAT mantiveram-se praticamente constantes ainda que detectado o surgimento de picos na amostra de argila MMT-BMIBF₄ (FREITAS *et al.*, 2017; ERCEG *et al.*, 2014). Nos filmes Ecovio-MMT-OMIBF₄ e Ecovio-MMT-DMIBF₄, considerados microcompósitos, as vibrações na banda específica do PBAT sofreram superposições das bandas das amostras de LI-MMT octil e dodecil (FREITAS *et al.*, 2017).

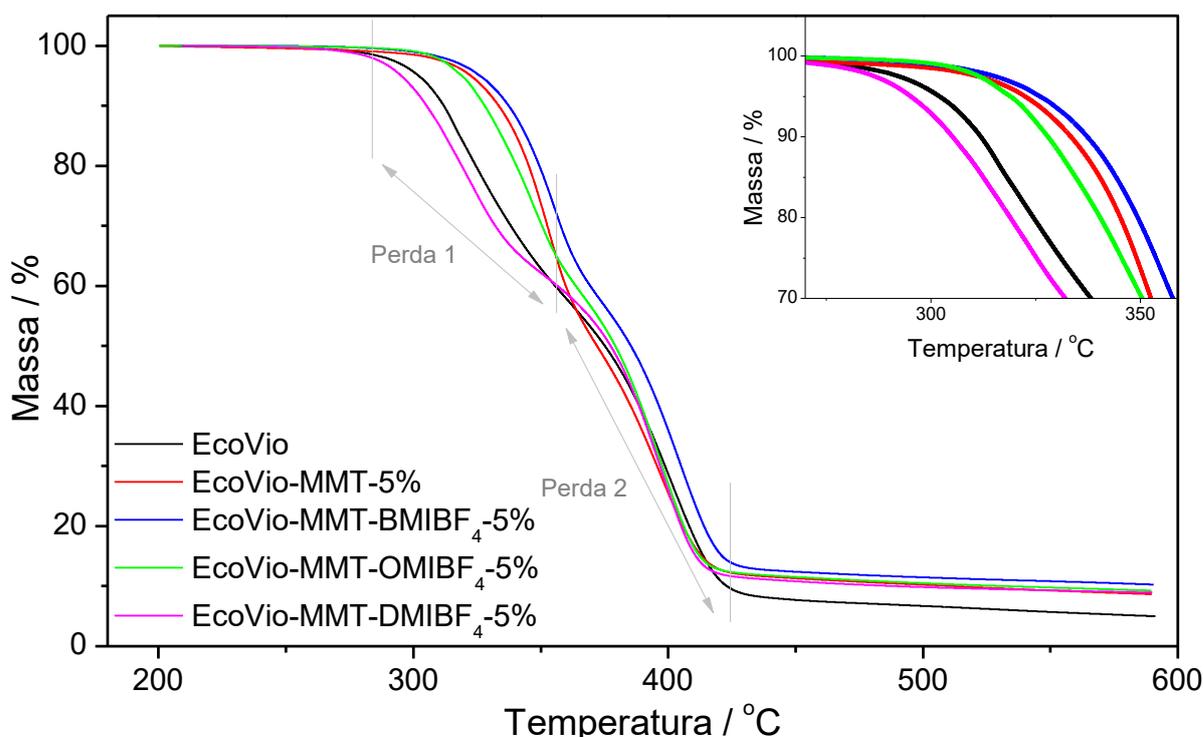
Complementa-se também que, para as diferentes proporções p/p, houve boa interação entre a amostra MMT-BMIBF₄ e os respectivos filmes visto que os picos característicos se mantiveram (MOUSSOUT *et al.*, 2018). De maneira oposta, Delpech, Miranda e Santos (2011) comentam que conforme aumenta-se o teor de argila, dificulta-se a formação de ligações de hidrogênio entre as partes, incidindo no deslocamento das bandas de absorção para valores mais altos (DELPECH; MIRANDA; SANTO, 2011). Lim *et al.* (2002) avaliou também a carga de O-MMT em compósitos poliméricos de 0, 3, 6, 9 e 15% em massa e indica que até 6% houve aumento no espaçamento basal pela intercalação do polímero, mas além deste valor não foram observadas alterações.

Analisando conjuntamente os resultados de FTIR e as verificações dos difratogramas, reforça-se que os filmes contendo cadeias dodecil tenderam à formação de microcompósitos, contudo diferenciam-se do comportamento encontrado para os filmes de cadeia octil nos espectros. Sugere-se que esta amostra se aproxima então de um perfil intercalado. Tais aferições acarretam em diferenças nas morfologias da argila na matriz e nos graus de cristalinidades da blenda, condições que afetam as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos finais (WANG; SU; MAO, 2005).

5.3.3 Caracterização Térmica

As análises termogravimétricas da blenda pura e dos filmes compósitos, apresentados na Figura 32, realizadas sob atmosfera inerte auxiliam na diferenciação da dispersão entre as amostras testadas, uma vez que nanocompósitos têm melhor estabilidade térmica que microcompósitos (HA; XANTHOS, 2009). Por ser uma blenda imiscível, a curva TGA do filme Ecovio apresenta duas perdas de massa referentes à decomposição individual de cada polímero: a primeira localizada entre 285 e 359°C correspondente ao polímero PLA; e a segunda entre 285 e 428°C ligada ao PBAT (DE PAULA; MANO, 2012; RAY; BOUSMINA, 2005; SIEGENTHALER *et al.*, 2011). Observando as demais curvas em relação ao comportamento da blenda pura, nota-se que as etapas de perda de massa se divergem, indicando diferenças nos mecanismos de degradação dos filmes compósitos (MOUSSOUT *et al.*, 2018). Os estágios de decomposição das demais amostras podem ser claramente verificados nas curvas DTG (figura não apresentada).

Figura 32 – Curvas termogravimétricas dos filmes de blenda PBAT/PLA pura e compósitos de LI-MMT em proporção de 5% (p/p).



Fonte: Autoria própria (2020).

Os resultados indicam que as argilas funcionalizadas atuaram como barreira térmica com exceção da cadeia dodecil, visto a melhora da estabilidade térmica como conferido no detalhe da Figura 32. Moussout *et al.* (2018) concluiu que o reforço na estabilidade em seu compósito quitosana/bentonita é devido ao forte efeito sinérgico

entre carga e matriz, que pode ser aferido também neste estudo. Com exceção do Ecovio-MMT-DMIBF₄, que mostra uma temperatura de degradação inicial pouco menor, os demais filmes compósitos apresentaram breves diferenças entre si, mas significantes em relação à blenda pura. Ainda assim, tais pequenas diferenças podem estar relacionadas ao grau de dispersão da carga na matriz, visto que a morfologia com indícios de esfoliação atingiu melhor desempenho e, por outro lado, a cadeia dodecil reduziu a estabilidade de blenda (HA; XANTHOS, 2009). Além do grau de dispersão, é possível a relação da redução da estabilidade térmica com a conformação adotada pela cadeia carbônica do LI na MMT, sua irradiação para fora do espaço interlamelar e conseqüente saída do confinamento entre lamelas. Ray e Bousmina (2005) comentam que há um confinamento dos polímeros pelas camadas do silicato, o que acarreta em faixas mais altas de temperatura de decomposição, e que pode se ser interpretada para o confinamento dos LI.

Novamente, permanece a concepção analisada no DRX e FTIR de que o conjunto de filmes contendo a cadeia octil aproxima-se mais do perfil intercalado, visto também sua diferença em relação à cadeia dodecil. Mesmo sem a delaminação, o grau de interação obtido para os filmes Ecovio-MMT-OMIBF₄ aprimorou a estabilidade térmica do Ecovio (ALVES, 2017). Auxiliando nessa interpretação, a Tabela 5 identifica as temperaturas iniciais de decomposição (T_i), com perda de massa de 50% (T_{50}) e as temperaturas finais de degradação (T_f). Visto que a região de decomposição final é dependente do PBAT e da proporção de carga, avalia-se que inserção de até 5% de LI-MMT não reduziu a T_f da blenda (MOHAPATRA; MOHANTY; NAYAK, 2014). Além disso, o incremento verificado na T_{50} para as três LI-MMT confirma a melhoria da estabilidade térmica do Ecovio, fato possivelmente relacionado à redução da taxa de difusão de produtos de decomposição volátil causada pela presença das plaquetas distribuídas (MOUSSOUT *et al.*, 2018; HA; XANTHOS, 2009).

Após T_f , as curvas não indicaram alterações, permanecendo principalmente os resíduos inorgânicos das amostras (RAY; BOUSMINA, 2005). Os valores superiores de conservação de massa, além da carga inorgânica, são atribuídos ao carvão formado, uma estrutura multicamada que se acumula na superfície da matriz durante a degradação, isolando-a e retardando sua degradação (WANG; SU; MAO, 2005). Destaca-se que uma pequena quantidade de argila ocasionou aumento da massa residual do compósito e Lim *et al.* (2002) reforça que este fato está atrelado ao movimento térmico restrito da blenda nas intercamadas da LI-MMT. Mohapatra,

Mohanty e Nayak (2014) comentam que, em atmosfera inerte, argilas auxiliam na formação de carvão com % de idade superior em comparação ao polímero virgem, fato que indica melhora no retardo de chama do compósito.

Tabela 5 – Parâmetros térmicos dos filmes de blenda PBAT/PLA pura e compósitos de LI-MMT.

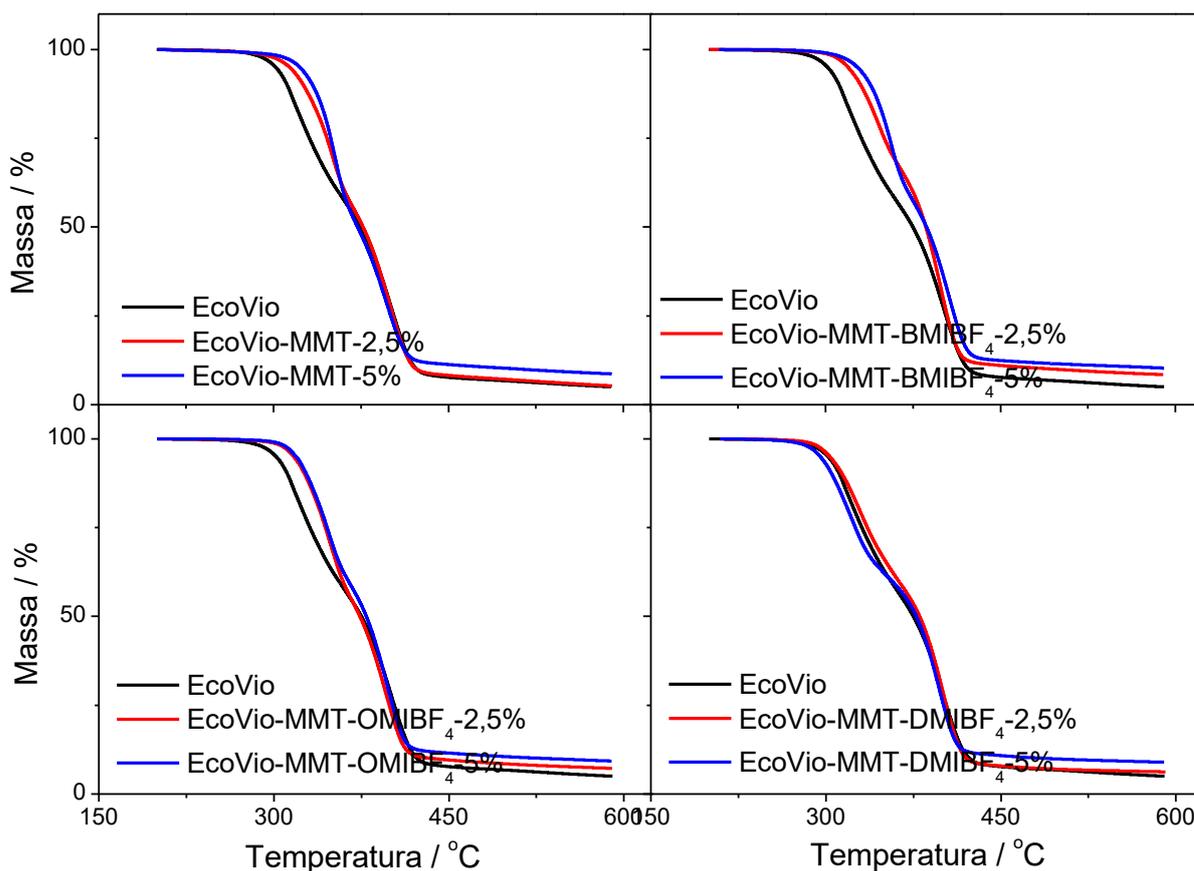
Filme	T_i	T₅₀	T_f	% m preservada em T_f
Ecovio	285	375	428	8,93%
Ecovio-MMT-5%	306	371	422	12,47%
Ecovio-MMT-BMIBF ₄ -5%	310	385	426	13,74%
Ecovio-MMT-OMIBF ₄ -5%	300	379	420	12,80%
Ecovio-MMT-DMIBF ₄ -5%	279	377	420	12,10%

Fonte: Autoria própria (2020).

Como pode ser conferido na Figura 33, ainda que com diferentes graus de interação, as três amostras que apresentaram certo grau de intercalação – MMT, butil e octil – seguiram a proporção de aumento da estabilidade térmica conforme aumento da carga de LI-MMT. Alves (2017), em seu estudo com PLA e MMT funcionalizada com LI baseado em fosfônio, identificou a diminuição considerável na temperatura inicial de degradação térmica e continuamente conforme aumento de carga. Contrariamente à tais resultados, avalia-se que os LI baseados em imidazólio apresentam então melhor desempenho, visto que a composição química dos silicatos influencia a estabilidade térmica (ALVES, 2017).

Observando as demais curvas – dodecil – em relação ao comportamento da blenda pura, nota-se que as etapas de perda de massa encontram-se muito próximas da curva da blenda pura, condizente com a conformação de microcompósitos (MOUSSOUT *et al.*, 2018). Para o teor de 5%, o filme Ecovio-MMT-DMIBF₄ reduziu a estabilidade térmica da blenda. Lim *et al.* (2002) explica que com o aumento da LI-MMT o domínio do compósito polímero/argila poderia acumular calor e acelerar o processo de degradação, alterando sua taxa de decomposição.

Figura 33 – Curvas termogravimétricas dos filmes compósitos em proporções de 2,5 e 5% de LI-MMT (p/p).



Fonte: Autoria própria (2020).

Quanto aos teores de argila em compósitos, Alexandre e Dubois (2000) comentam que há um limite crítico de 5%, visto a saturação geométrica da matriz, mas também indicam que baixos valores podem não promover melhoras significativas da estabilidade térmica. Neste estudo, avalia-se que as proporções definidas contribuíram aos resultados positivos obtidos. Quanto a método de obtenção dos filmes, Alves (2017) avalia que a intercalação por fusão pode prejudicar a estabilidade térmica do PLA, pois o calor pode acarretar na hidrólise de vestígios de água e impurezas no argilomineral e também gerar um efeito catalítico do grupo hidroxila livre das camadas da MMT. Isto posto e atrelado aos resultados analisados, avalia-se que a proposição de trabalho por *casting* foi vantajosa aos compósitos.

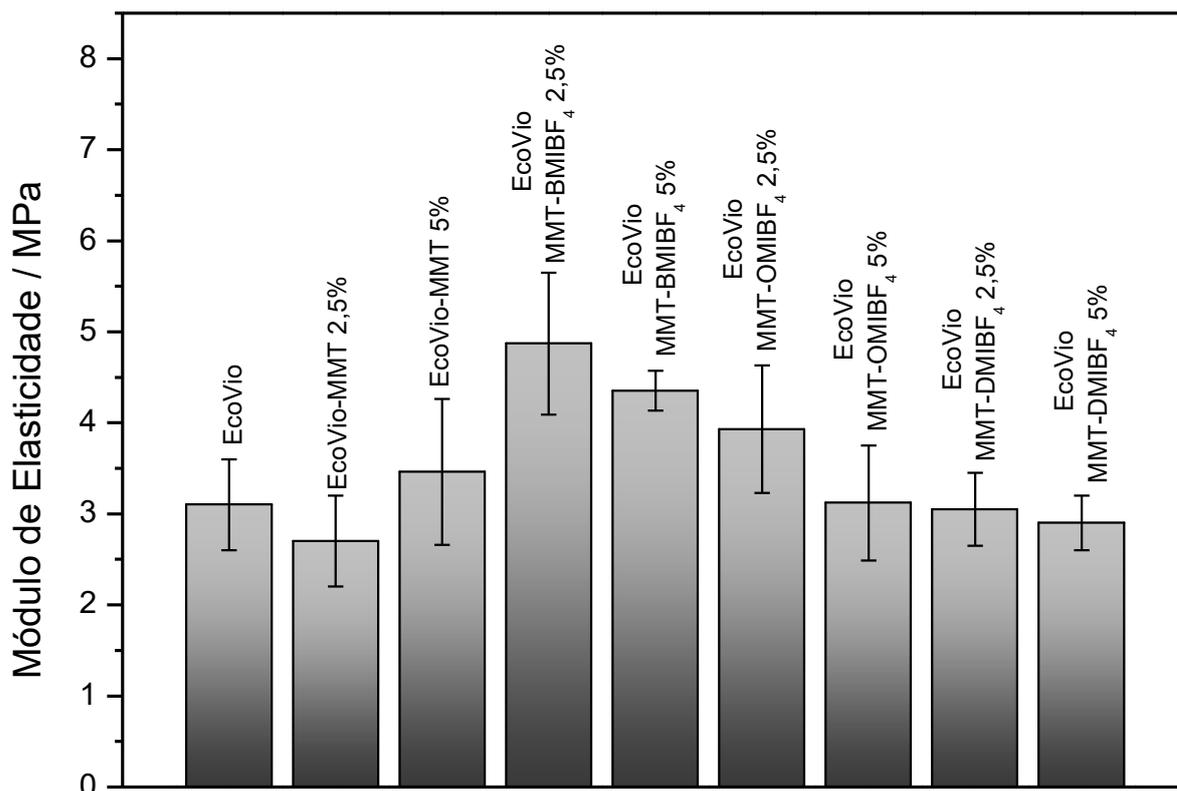
Os resultados termogravimétricos, de uma maneira geral, indicam que a composição das fases orgânica e inorgânica contribuiu para aumentar a estabilidade térmica da blenda PBAT/PLA. Dentre tais, constata-se que o filme translúcido Ecovio-MMT-BMIBF₄-5%, visivelmente sem aglomerados e suposto de esfoliação total, apresentou melhor desempenho térmico.

5.3.4 Caracterização Mecânica

Tratando então do comportamento mecânico das amostras, avalia-se que a composição com o silicato gera efeitos consideráveis na blenda PBAT/PLA. A Figura 34 apresenta os resultados das análises de tração transcritas no Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young (E) para cada filme compósito e para o Ecovio. Com exceção das amostras Ecovio-MMT-2,5% e Ecovio-MMT-DMIBF₄, verifica-se que todas as amostras apresentaram comportamento superior de rigidez considerando-se os valores médios obtidos. A depender da resistência requerida, tais resultados podem ser benéficos às aplicações da blenda que requeiram maior resistência às deformações (AWAD *et al.*, 2004).

Conforme as expectativas, o filme Ecovio-MMT-BMIBF₄ apresentou maior desempenho dentre os demais com destaque para teor em 2,5% de LI-MMT na blenda, fato relevante pela baixa inserção de argila e o acentuado efeito na rigidez (ARAÚJO *et al.*, 2006). Esta distinção é indício do nano-efeito descrito por Paul e Robeson (2008) como estágio avançado de interação entre carga e matriz, originando elevadas mudanças nas propriedades do material, como a melhora na rigidez devida às camadas esfoliadas (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Livi *et al.* (2010) obteve um aumento de 40% no módulo do polietileno em seu compósito esfoliado com montmorilonita modificada com LI à base de imidazólio, próximo aos 58% obtidos do filme de Ecovio-MMT-BMIBF₄. Entretanto, Lim *et al.* (2002) analisam compósitos de poliéster biodegradável e montmorilonita e afirmam que condições de dispersão fina de partículas O-MMT na matriz, mas não esfoliados, também refletem melhoras no Módulo de Elasticidade. Então, para as demais amostras, o menor grau de interação obtido entre matriz/carga e o perfil de microcompósito atrelam à desempenhos de menores proporções (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Figura 34 – Módulos de Elasticidade dos filmes compostos em 2,5 e 5% de LI-MMT na blenda PBAT/PLA.

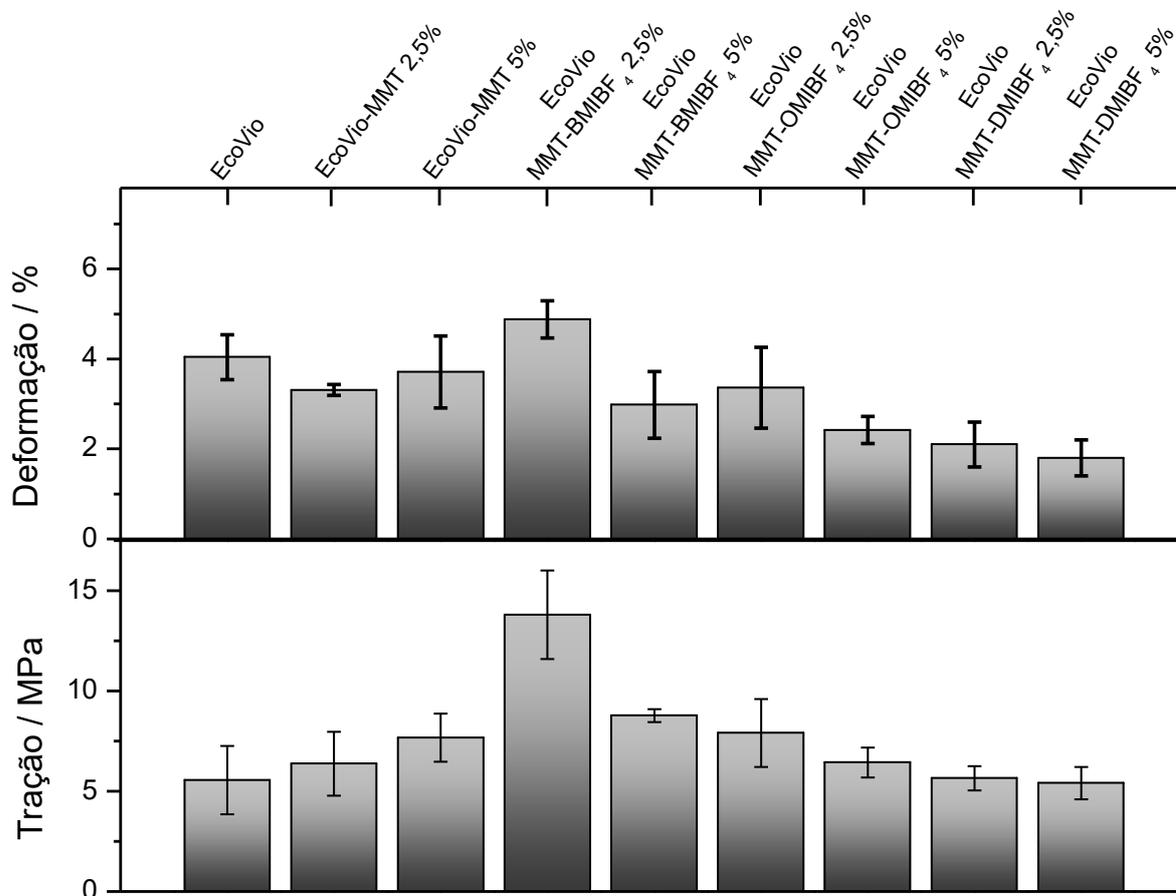


Fonte: Autoria própria (2020).

Quanto à amostra EcoVio-MMT-2,5%, além do baixo teor de carga que pode não ser suficiente para incrementar propriedades finais, a redução em seu módulo pode estar relacionada à menor interação da blenda com a superfície das folhas do silicato (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Analisando-a no teor de 5%, avalia-se que a melhora obtida está atrelada mais diretamente à concentração de carga no filme do que pela interação carga/matriz. Neste contexto, Majka *et al.* (2016) limita tais teores à 5% visto a possibilidade de colapso das ligações entre o silicato e a matriz polimérica, gerando maior fragilidade e rachaduras na superfície do compósito. Contrariamente, o estudo de ARAÚJO *et al.* (2006) relata que o compósito de polietileno e argila sem tratamento apresentou módulo de elasticidade 53% maior para teor de 3% em comparação a 5%. Os autores justificam que o aumento no teor de carga ocasiona aglomeração da MMT e, conseqüentemente, redução das propriedades mecânicas (ARAÚJO *et al.*, 2006). Alves (2017) avaliou que a adição de MMT funcionalizadas na matriz do PLA, assim como seu teor aumentaram o módulo de flexão do compósito, entretanto a resistência do material foi gradualmente reduzida.

Ainda na Figura 34 para o filme contendo MMT-DMIBF₄ em 5%, a leve diminuição na propriedade mecânica pode ser atribuída à compactação das folhas dos silicatos gerada pelas longas cadeias dodecil e acentuada pelo teor superior (ALVES, 2017). Além disso, Silva, Oliveira e Araújo (2014) observaram a redução no módulo de elasticidade pela inserção da O-MMT na blenda PBAT/PLA e a justificam pela baixa interação e formação de microcompósitos. Alexandre e Dubois (2000) comentam também sobre a relação entre o aumento das intensidades nos difratogramas de DRX, inversamente relacionada à quantidade de camadas esfoliadas no nanocompósito, e a diminuição do Módulo de Young na amostra. Corrobora-se assim com a suposição de microcomposições nos filmes Ecovio-MMT-DMIBF₄ em para ambos os teores estudados.

Figura 35 – Estudos da tração e deformação máximas para os filmes compósitos e Ecovio.



Fonte: Autoria própria (2020).

Quanto aos resultados complementares de deformação e tração máxima, pela Figura 35 é possível analisar que o grau de dispersão exerce iguais efeitos sob tais parâmetros. Intrinsecamente ligado a este fato, a capacidade de deformação, com exceção do filme Ecovio-MMT-BMIBF₄-2,5%, dos filmes apresentou comportamento

inferior à blenda natural. Quanto às proporções de carga, os filmes contendo MMT natural exibiram comportamentos contrários aos de LI-MMT, que apresentaram resultados inferiores para concentrações maiores de argila na comparação dos pares. As mesmas relações foram verificadas para a resistência à tração. Araújo *et al.* (2006) concluíram igualmente afirmando que, para todos os sistemas analisados, baixos teores de carga geram melhores propriedades mecânicas, tanto de resistência à tração quanto o módulo de elasticidade.

Sobre a tração, todos os filmes resultaram em um comportamento superior de resistência. Silva, Oliveira e Araújo (2014) obtiveram resultado contrário para seu microcompósito que, em comparação ao PLA puro, PLA/O-MMT e PBAT/PLA, apresentou resistência de fato menor. Pelas análises mecânicas obtidas, avalia-se ainda que os LI a base imidazólio não interferiram negativamente na interação da argila com os polímeros e auxiliaram na relação de rigidez e deformação dos filmes (LIVI *et al.*, 2010).

6 CONCLUSÕES

Foram preparados compósitos a partir da blenda polimérica PBAT/PLA e de uma montmorilonita natural, organofilizada com três diferentes líquidos iônicos alquilimidazólio, pelo método de *casting* por fundição com solvente e verificadas propriedades de alargamento do espaçamento basal $d(001)$ das LI-MMT, a dispersão na matriz polimérica e os efeitos sobre a estabilidade térmica e mecânica do material final.

A caracterização da argila montmorilonita natural possibilitou determinar o tratamento térmico necessário e sua faixa de temperatura sem que alterações prejudicassem suas características. Destes tais, destaca-se a CTC do argilo-mineral que, após tratamento, apresentou leve melhora em relação ao número de sítios ativos disponíveis. Durante essa análise, verificou-se ainda que o material possivelmente continha impurezas, mas que no decorrer do estudo não apresentaram significativa relevância.

Após a síntese dos LI, avalia-se os sais imidazólios com diferentes graus de solidificação agiram como esperado na funcionalização que ocorreu em 125% da CTC da amostra natural. Pelas análises realizadas, essa porcentagem apresentou-se como proporção adequada ao processo de ampliação do espaçamento basal ($d(001)$) das mesmas e à composição com a blenda PBAT/PLA. Assim, avalia-se que a montmorilonita modificada por sais alquilimidazólios apresentou propriedade melhorada de inchamento e afins à dispersão em polímeros.

A funcionalização das amostras foi comprovada pela identificação dos compostos orgânicos em suas folhas, ocorrida pela troca iônica de seus cátions naturais, e correspondeu ao objetivo de aumento do espaçamento interlamelar nas três amostras LI-MMT. Contudo, este alargamento não foi proporcional ao tamanho das cadeias carbônicas butil, octil e dodecil atreladas ao imidazólio. Pela análise de conformação das cadeias nas camadas do silicato, foi possível inferir que, com o aumento do número de carbonos, ocorreu diminuição da ordenação (estado trans) e intensificação da conformação desordenada (líquida) e, por isso, os valores de $d(001)$ não seguiram proporção de aumento.

Quanto aos filmes compósitos, as proporções de 2,5% e 5% apresentaram mudanças relativas nos ensaios mecânicos para todos os filmes e nos quesitos térmicos, para aqueles que apresentaram maior interação carga/matriz. Fato

importante, as proporções geraram difratogramas significativamente distintos, o que influenciou em suas propriedades finais. Infere-se que, de fato, esta relação rege o aprimoramento do compósito.

Como principal resultado de composição, indica-se o aprimoramento obtido no filme Ecovio-MMT-BMIBF₄, o qual supõem-se um nanocompósito visto seus resultados analisados de DRX, FTIR, TGA e Tração. Contudo, seus teores de carga apresentaram ganhos diferenciados: em 2,5%, obteve-se melhores propriedades mecânicas, substancialmente em relação a elasticidade (58%); em 5%, melhor estabilidade térmica (T_i 10%). Considerando que os ganhos mecânicos foram mais expressivos em comparação ao conjunto de filmes, conclui-se que a proporção de 2,5% do filme Ecovio-MMT-BMIBF₄ é adequada para a composição da LI-MMT com a blenda PBAT/PLA.

Também, ainda que haja indício de esfoliação para os filmes da argila natural, seus ensaios mecânicos indicam que o compósito apresentou propriedades mecânicas inferiores à blenda pura ou brevemente superior, próxima dos resultados obtidos para o filme Ecovio-MMT-DMIBF₄. Considerando premissas ambientais pela utilização do solvente e os custos relativos ao líquido iônico, a utilização da montmorilonita natural em teor de 5% aprimora propriedades dos compósitos, contudo distante ainda daquelas obtidas nos filmes Ecovio-MMT-BMIBF₄. A conformação supostamente desordenada obtida na MMT-DMIBF₄ refletiu na composição com a blenda PBAT/PLA e resultou em propriedades térmicas equivalentes e mecânicas prejudicadas com os resultados insuficientes. Diferenças significativas foram observadas para os filmes contendo cadeias com 12 carbonos e avalia-se que possivelmente pode estar atrelado à questão de impermeabilização da MMT. Sobre os filmes Ecovio-MMT-OMIBF₄, seus resultados para proporções de 2,5% ainda que interessantes, resultaram em propriedades mecânicas desvantajosas à blenda.

A blenda PBAT/PLA, comercialmente encontrada como Ecovio, pode ter suas propriedades térmicas e mecânicas aprimoradas com uso de montmorilonitas naturais funcionalizadas com líquidos iônicos à base de alquil-imidazólio. Os resultados preliminares obtidos a partir da composição de biopolímeros, cargas naturais e solventes verdes contribuem ainda com prerrogativas ambientais visto criação de um material verde de características incrementadas.

REFERÊNCIAS

- ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. **Perfil 2017**. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil_WEB.pdf>. Acessado em: 09 set. 2018.
- ABNT. **NBR 15448-2**: embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis: parte 2: biodegradação e compostagem: requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2008.
- ALEXANDRE, M. H. M.; PAIVA, P. R. P. P.; FERREIRA, A. M. Avaliação do grau de purificação de argila esmectita aplicando DRX combinada com o método Rietveld. In: **Proceedings of the 20th Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. p. 04-08. 2012.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1-2, p. 1-63, 2000.
- ALVES, J. L. **Estudo da preparação de organomontmorilonita brasileira por diferentes processos de organofilização com sistemas iônicos, não-iônicos e híbridos e sua aplicação em nanocompósitos de PLA**. 195 p. Tese, Unicamp, Campinas/SP. 2017.
- ALVES, J. L.; ROSA, P. T. V.; MORALES, A. R. Evaluation of organic modification of montmorillonite with ionic and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 23-33, 2017.
- ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 38-45, 2006.
- ARIOLI, R. **Estudo de processos de síntese de nanocompósitos de argila/poliestireno via polimerização in situ**. Tese, UFSC, Florianópolis/SC. 2009.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. **ASTM Standard D6400: standard specification for compostable plastics**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.
- AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 409, n. 1, p. 3-11, 2004.
- BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; OLIVEIRA, A. D.; MELO, T. J. A. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 264-268, 2006.
- BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos: parte II. **Cerâmica**, v. 58, n. 347, p. 363-367, 2012.

BARBOSA, R.; SOUZA, D. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Influência da quantidade de sal quaternário de amônio na organofilização de uma argila bentonítica nacional. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 5, n. 1, 2010.

BASF, Group. Ecovio® – Certified compostable polymer with bio-based content. Disponível em: <https://plastics-rubber.basf.com/global/en/performance_polymers/products/ecovio.html>. Acesso em: 06 jun. 2020.

BEALL, G. W.; GOSS, Marcus. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 3-4, p. 179-186, 2004.

BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Funcionalização da montmorilonita (MMT) com 3-aminopropiltrietóxisilano em solução hidroalcoólica. In: Anais Salão UFRGS, 2013.

BOTANA, A.; MOLLO, M.; EISENBERG, P.; SANCHEZ, R. M. T. Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 47, n. 3-4, p. 263-270, 2010.

BRASIL. Lei n. ° 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 2010c.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista eletrônica de materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BYRNE, C.; MCNALLY, T. Ionic liquid modification of layered silicates for enhanced thermal stability. **Macromolecular rapid communications**, v. 28, n. 6, p. 780-784, 2007.

CALLEGARO, R. **Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de bentonita brasileira**. Dissertação, UFSC, Florianópolis/SC. 2017.

CAVALCANTI, W. S.; BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A.; NEVES, G. A. Purificação e organofilização em escala piloto de argilas bentoníticas com tensoativo não iônico e aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 491-500, 2014.

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

COSTA, A. P.; BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C. Effect of environmental degradation on shear properties of PPS/carbon fiber composites. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 161-167. 2011.

COWAN, C. T.; WHITE, D. The mechanism of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts. **Transactions of the Faraday Society**, v. 54, p. 691-697, 1958.

DE PAULA, E. L.; MANO, V. Preparação, caracterização e estudos de biodegradação de blendas à base de PDLLA e PVP. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. S1, 2012.

DELPECH, M. C.; MIRANDA, G. S.; SANTO, W. L. E. Dispersões aquosas a base de nanocompósitos de poliuretanos e argilas hidrofílicas brasileiras: síntese e caracterização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 21, n. 4, p. 315-320, 2011.

ERCEG, M.; JOSIC, D.; BANOVAČ, I.; PERINOVIC, S.; BERNSTORFF, S. Preparation and characterization of melt-intercalated poly (ethylene oxide)/lithium montmorillonite nanocomposites. *Thermochimica acta*, v. 579, p. 86-92, 2014.

FALCÃO, G. A.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films—part 2: effect of UV aging on permeability, mechanical properties and biodegradation. *Polymer Bulletin*, v. 76, n. 1, p. 291-301, 2019.

FALCÃO, G. A.; VITORINO, M. B.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. *Polymer Bulletin*, v. 74, n. 11, p. 4423-4436, 2017.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. D. A.; FERREIRA, H. C. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. *Cerâmica*, v. 54, n. 329, p. 77-85, 2008.

FLEMMING, Hans-Curt. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, n. 1-3, p. 309-315, 1998.

FREITAS, A. L. P. L.; TONINI FILHO, L. R.; CALVÃO, P. S.; SOUZA, A. M. C. Effect of montmorillonite and chain extender on rheological, morphological and biodegradation behavior of PLA/PBAT blends. *Polymer Testing*, v. 62, p. 189-195, 2017.

HA, J. U.; XANTHOS, M. Functionalization of nanoclays with ionic liquids for polypropylene composites. *Polymer Composites*, v. 30, n. 5, p. 534-542, 2009.

HU, Z.; HE, G.; LIU, Y.; DONG, C.; WU, X.; ZHAO, W. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 75, p. 134-140, 2013.

KARAKEHYA, N.; BILGIÇ, C. Surface characterization of montmorillonite/PVC nanocomposites by inverse gas chromatography. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 51, p. 140-147, 2014.

KHALAF, A. I.; HEGAZY, M. A. Synthesis and characterization of cationic surfactants in the preparation of organobentonite and study their effectiveness on the properties of styrene-butadiene rubber/bentonite composites. *High Performance Polymers*, v. 25, n. 2, p. 115-125, 2013.

KRIKORIAN, V.; POCHAN, D. J. Poly (L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization, and properties. *Chemistry of materials*, v. 15, n. 22, p. 4317-4324, 2003.

LABORDE, H. M.; VILAR, W. C. T.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F.; FERREIRA, H. S. Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua

aplicação como adsorvente na remoção de níquel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, 2009.

LEITE, I. F.; SOARES, A. P.; MALTA, O. M.; SILVA, S. M. Influência do tipo de argila no comportamento térmico de nanocompósitos de PET. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 2, p. 80-86, 2013.

LESZCZYŃSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. **Thermochimica Acta**, v. 453, n. 2, p. 75-96, 2007.

LESZCZYŃSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J. R. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes. **Thermochimica Acta**, v. 454, n. 1, p. 1-22, 2007.

LIM, S. T.; HYUN, Y. H.; CHOI, H. J.; JHON, M. S. Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites. **Chemistry of materials**, v. 14, n. 4, p. 1839-1844, 2002.

LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; PHAM, T. N.; GÉRARD, J. F. A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites. **Journal of colloid and interface science**, v. 349, n. 1, p. 424-433, 2010.

LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; PHAM, T. N.; GÉRARD, J. F. Synthesis and physical properties of new surfactants based on ionic liquids: improvement of thermal stability and mechanical behaviour of high-density polyethylene nanocomposites. **Journal of colloid and interface science**, v. 354, n. 2, p. 555-562, 2011.

MAJKA, T. M.; BARTYZEL, O.; RAFTOPOULOS, K. N.; PAGACZ, J.; LESZCZYŃSKA, A.; PIELOCHOWSKI, K. Recycling of polypropylene/montmorillonite nanocomposites by pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 1-7, 2016.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G.; FERREIRA, H. C. **Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil**. II SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE. CETEM/UFPE, 2010.

MOHAPATRA, A. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Study of thermo-mechanical and morphological behaviour of biodegradable PLA/PBAT/layered silicate blend nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 3, p. 398-408, 2014.

MORITA, R. Y.; BARBOSA, R. V.; WEBER, J. R. K. Caracterização de Bentonitas Sódicas: Efeito do Tratamento com Surfactante Orgânico Livre de Sal de Amônio. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1286-1298, 2015.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; AMECHROUQ, A. Bentonite/chitosan nanocomposite: Preparation, characterization and kinetic study of its thermal degradation. **Thermochimica Acta**, v. 659, p. 191-202, 2018.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, 2008.

PINTO, M. R. O.; A. J., M. M.; SILVA, S. M. I.; CARVALHO, L. H. Influence of a nanoparticulate mineral filler addition and chemical modification of the mechanical properties and thermal aging of PU/Sisal composites. **Polímeros**, v. 15, n. 4, p. 313-319. 2005.

PUCCI, A.; LIUZZO, V.; MELAI, B.; POMELLI, C. S.; CHIAPPE, C. Polymerizable ionic liquids for the preparation of polystyrene/clay composites. **Polymer International**, v. 61, n. 3, p. 426-433, 2012.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Progress in materials science**, v. 50, n. 8, p. 962-1079, 2005.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

ROSSETTO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2064-2067, 2009.

SANTOS, J. J. M.; SILVA, B. L.; ARAÚJO, I. J. C.; MEDEIROS, A. M.; MELO, J. D. D.; PASKOCIMAS, C. A. Preparação e caracterização da argila bentonita para a formação de nanocompósitos PELMD/MMT. **Anais 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. 2011.

SANTOS, R. F. A.; REIS, M. M.; UEKI, M. M.; SANTOS, Z. I. G.; BRITO, G. F. Influência da argila montmorilonita nas propriedades mecânicas e morfológicas de nanocompósitos obtidos a partir de blendas de polietileno/pet. **22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2016.

SCREMIN, F. R. **Líquidos iônicos eletropolimerizáveis**. Tese, USP. São Paulo/SP. 2013.

SHAHLARI, M.; LEE, S. Mechanical and morphological properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and poly (lactic acid) blended with organically modified silicate layers. **Polymer Engineering & Science**, v. 52, n. 7, p. 1420-1428, 2012.

SIEGENTHALER, K. O.; KUNKEL, A.; SKUPIN, G.; YAMAMOTO, M. Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. **Advances in Polymer Science**. p. 91-136. 2011.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, M. C.; OLIVEIRA, S. V.; ARAÚJO, E. M. Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 112-117, 2014.

SOUZA, P. M. S.; MORALES, A. R.; MEI, L. H. I.; MARIN-MORALES, M. A. Estudo da influência de argilas organofílicas no processo de biodegradação do PLA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 1, p. 110-116, 2014.

TAIATELE JUNIOR, I.; DAL BOSCO, T. C.; BERTOZZI, J.; OLIVEIRA, S. M.; MICHELS, R. N. **Compostagem e vermicompostagem de resíduos sólidos resultados de pesquisas acadêmicas - Capítulo 4 - Compostabilidade de embalagens biodegradáveis**. São Paulo: Editora Blucher, 2017. 107 a 133 p. ISBN 978-85-8039-236-4.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

TONNESEN, D.; BERTOLINO, L.; LUZ, A.; SILVA, F.; TIMÓTEO, D. caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavrada-pb. **HOLOS**. vol. 1, p. 2-14. 2012.

TRI PHUONG, N.; GILBERT, V.; CHUONG, B. Preparation of recycled polypropylene/organophilic modified layered silicates nanocomposites part I. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 18, p. 1983-2000, 2008.

TYAN, H.; LEU, C.; WEI, K. Effect of reactivity of organics-modified montmorillonite on the thermal and mechanical properties of montmorillonite/polyimide nanocomposites. **Chemistry of materials**, v. 13, n. 1, p. 222-226, 2001.

UDDIN, F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 39, n. 12, p. 2804-2814, 2008.

UTRACKI, L. A.; BROUGHTON, B.; GONZÁLEZ-ROJANO, N.; CARVALHO, L. H.; ACHETE, C. A. Clays for polymeric nanocomposites. **Polymer Engineering & Science**, v. 51, n. 3, p. 559-572, 2011.

VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of materials**, v. 5, n. 12, p. 1694-1696, 1993.

VILLASBOAS, L. T.; ALVES, J. L.; ROSA, P.; MORALES, A. R. Organofilização de uma bentonita brasileira por diferentes técnicas e diferentes compostos orgânicos. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 2377-2382, 2015.

WANG, J.; SU, X.; MAO, Z. The flame retardancy and thermal property of poly (ethylene terephthalate)/cyclotriphosphazene modified by montmorillonite system. **Polymer Degradation and Stability**, v. 109, p. 154-161, 2014.

WANG, S. F.; SHEN, L.; TONG, Y. J.; CHEN, L.; PHANG, I. Y.; LIM, P. Q.; LIU, T. X. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 123-131, 2005.

XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W. P.; HUNTER, D.; SINGH, A.; VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 11, p. 4837-4845, 2002.

YAZDANBAKHS, A.; GRASLEY, Z.; TYSON, B.; AL-RUB, R. K. A. Dispersion quantification of inclusions in composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 1, p. 75-83, 2011.

YU, W. H.; REN, Q. Q.; TONG, D. S.; ZHOU, C. H.; WANG, H. Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene. **Applied Clay Science**, v. 97, p. 222-234, 2014.