

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA DE
NANOCOMPÓSITOS DE PLA/HALOISITA**

Guilherme Gonçalves Biazin

São Carlos-SP

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA DE
NANOCOMPÓSITOS DE PLA/HALOISITA

Guilherme Gonçalves Biazin

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

Orientadora: Dra. Lidiane Cristina Costa

Coorientador: Dr. Juliano Marini

Agência Financiadora: CAPES - Processo: 88887.351910/2019-00

São Carlos-SP
2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que me deram o suporte necessário para que eu chegasse até esse momento, direta ou indiretamente, principalmente à minha família Ezer, Lídia e Laís.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2018).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Guilherme Gonçalves Biazin, realizada em 27/08/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Lidiane Cristina Costa (UFSCar)

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini (UFSCar)

Prof. Dr. Fabio Roberto Passador (UNIFESP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, amigos, professores, orientadores e todos aqueles que me ajudaram a concluir meu mestrado. Sou grato a todos aqueles que tiveram paciência nos momentos de tensão e empenho. Obrigado por fazerem parte da minha vida.

Aos professores Dra. Lidiane Cristina Costa e Dr. Juliano Marini pela paciência na orientação.

Aos técnicos Lourival e Osvaldo pelos treinamentos e disposição em sempre ajudar com os equipamentos do laboratório.

Ao Dr. Cesar Beatrice pela ajuda e aprendizado durante desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88887.351910/2019-00.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O poli (ácido láctico) (PLA) é um termoplástico biodegradável, biocompatível, obtido de fontes renováveis e com propriedades similares aos dos polímeros produzidos a partir de derivados de petróleo. A inclusão de nanopartículas é uma alternativa que vem se mostrando eficiente na melhoria do desempenho tecnológico de matrizes poliméricas, produzindo materiais inovadores. Nanotubos de haloisita (HNT) apresentam grande potencialidade para uso em nanocompósitos com PLA, principalmente para aplicações nos setores biomédico e de embalagens. As condições de processo (tempo, temperatura, tipo e taxas de deformação) e a presença de carga podem afetar a cinética de cristalização do PLA e, conseqüentemente, as propriedades do produto (mecânicas, térmicas, óticas, difusão, biodegradabilidade, etc.). Neste trabalho foram produzidos filamentos de nanocompósitos de PLA/HNT através de extrusão de rosca dupla, com distintos teores tanto do estereoisômero D do PLA quanto de HNT, e avaliou-se a influência de ambos nos comportamentos térmico, reológico e de cinética de cristalização não isotérmica (em condições quiescentes e induzidas por fluxo) do PLA. Análises de TGA, DSC e reometria foram realizadas. Verificou-se que a estabilidade térmica das matrizes de PLA não foi influenciada pela presença e teor de HNT. Todos os nanocompósitos apresentaram comportamento predominantemente viscoso, e o aumento do teor de HNT levou a um aumento do módulo de armazenamento em regime oscilatório, a baixas frequências. Modelos de cristalização não-isotérmicas foram aplicados, como Jeziorny, Ozawa e Mo, sendo possível indicar que o crescimento dos cristais do PLA é majoritariamente tridimensional. Verificou-se que o teor de estereoisômero D apresenta influencia mais significativa na cinética de cristalização não-isotérmica do PLA do que a presença ou teor de HNT.

Palavras-chave: PLA; haloisita; cristalização; cinética de cristalização.

ABSTRACT

STUDY OF THE NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF PLA/HNT NANOCOMPOSITES

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable and biocompatible thermoplastic obtained from renewable sources and with similar properties when compared with petroleum-based polymers. The inclusion of nanoparticles is an alternative that has been shown to be efficient in improving the technological performance of polymeric matrices, producing innovative materials. Halloysite nanotubes (HNT) have great potential for use in PLA nanocomposites, mainly for applications in the biomedical and packaging sectors. Processing conditions (time, temperature, type and deformation rates) and the presence of nanoparticles can affect the PLA crystallization kinetics and, consequently, the product properties (mechanical, thermal, optical, diffusion, biodegradability, etc.). In this work, PLA/HNT nanocomposite filaments were produced by twin-screw extrusion, with different contents of both the PLA D-stereoisomer and HNT, and their influence on thermal, rheological and non-isothermal crystallization kinetics (under quiescent and flow-induced conditions) of PLA was evaluated. TGA, DSC and rheometry analyzes were performed. It was found that the thermal stability of PLA matrices was not influenced by the presence and content of HNT. All nanocomposites showed predominantly viscous behavior, and the increase in the HNT content led to an increase in the storage modulus in oscillatory regime, at low frequencies. Non-isothermal crystallization models, such as Jeziorny, Ozawa and Mo, were applied, showing that the growth of PLA crystals is mostly three-dimensional. It was found that the D-stereoisomer content has a more significant influence on the non-isothermal crystallization kinetics of PLA than the presence or content of HNT.

Keywords: PLA; halloysite; crystallization; crystallization kinetics.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | Pág. |
|--|------|
| FOLHA DE APROVAÇÃO..... | i |
| AGRADECIMENTOS | iii |
| RESUMO..... | v |
| ABSTRACT | vii |
| SUMÁRIO..... | ix |
| ÍNDICE DE TABELAS | xi |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xiii |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURAS..... | xxi |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 Objetivo..... | 2 |
| 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA | 3 |
| 2.1 Poli (ácido láctico)..... | 3 |
| 2.2 Nanocompósitos | 8 |
| 2.3 Haloisita | 9 |
| 2.4 Cristalização em polímeros..... | 12 |
| 2.4.1 Cinética de cristalização quiescente | 17 |
| 2.4.2 Cinética de cristalização induzida por fluxo | 20 |
| 2.4.3 Nanopartículas e a cristalização | 23 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 3.1 Fluxograma | 29 |
| 3.2 Materiais | 29 |
| 3.2.1 Poli (ácido láctico)..... | 29 |
| 3.2.2 Haloisita | 30 |
| 3.3 Métodos | 30 |
| 3.3.1 Obtenção dos filamentos de pla/hnt..... | 30 |
| 3.3.2 Caracterização dos filamentos de PLA/HNT | 31 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 4.1 Análise termogravimétrica (TGA)..... | 35 |
| 4.2 Propriedades reológicas | 40 |
| 4.2.1 Regime permanente..... | 41 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.2.2 | Regime oscilatório..... | 43 |
| 4.2.3 | Fluência e recuperação elástica..... | 47 |
| 4.3 | Calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... | 49 |
| 4.3.1 | Modelo de Jeziorny | 68 |
| 4.3.2 | Modelo de Ozawa | 83 |
| 4.3.3 | Modelo de Mo | 92 |
| 4.3.4 | Energia de ativação da cristalização..... | 103 |
| 4.3.5 | Atividade de nucleação | 108 |
| 4.4 | Cinética de cristalização não-isotérmica induzida por fluxo cisalhante .. | 110 |
| 5 | CONCLUSÕES | 117 |
| 6 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 119 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 121 |
| | ANEXO A | 135 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|--|------|
| Tabela 4.1 - Temperaturas de decomposição, de máxima perda de massa e resíduo das amostras de PLA e seus compósitos..... | 36 |
| Tabela 4.2 – Valores do índice da Lei das Potências (n). | 42 |
| Tabela 4.3 - Deformação total (γ_{total}), final (γ_{final}) e recuperável (γ_r) dos filamentos de PLA seus compósitos a temperaturas de 200°C..... | 49 |
| Tabela 4.4 - Parâmetros relevantes obtidos através do DSC das amostras de PLA e seus compósitos..... | 58 |
| Tabela 4.5 - Parâmetros obtidos para o modelo de Jeziorny para as amostras analisadas. | 73 |
| Tabela 4.6 - Parâmetros de Ozawa para as amostras de PLA e seus nanocompósitos. | 86 |
| Tabela 4.7 - Parâmetros de Ozawa para as amostras de PLA e seus nanocompósitos. | 87 |
| Tabela 4.8 – Equações de ajuste polinomial que descrevem os parâmetros $\log(K(T))$ e m de Ozawa para diferentes amostras..... | 88 |
| Tabela 4.9 – Comparação entre a temperatura para que ocorra 50% da cristalização relativa ($T_{1/2}$) do modelo de Ozawa e dos dados experimentais.. | 90 |
| Tabela 4.10 - Parâmetros de Mo para as amostras de PLA 4032D e seus nanocompósitos. | 94 |
| Tabela 4.11 - Parâmetros de Mo para as amostras de PLA 4043D com 10% de haloisita. | 95 |
| Tabela 4.12 - Equações de ajuste polinomial que descrevem os parâmetros $\log(F(T))$ e α de Mo em função de X_r para as diferentes amostras. | 96 |
| Tabela 4.13 - Energia de ativação efetiva para cada cristalinidade relativa... | 104 |
| Tabela 4.14 - Energia de ativação efetiva para valores baixos de cristalinidade relativa..... | 106 |
| Tabela 4.15 - Energia de ativação para as amostras calculadas a partir da equação de Kissinger..... | 108 |
| Tabela 4.16 – Atividade de nucleação das amostras. | 110 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.17 - Temperaturas de cristalização não-isotérmica (T_{CNI}) para o PLA 4032D e PLA 4043D, obtidos por reometria em diferentes taxas de resfriamento e cisalhamento. | 113 |
| Tabela 4.18 – Comparação entre T_{CNI} (com fluxo cisalhante) e a temperatura de cristalização do DSC (sem fluxo). | 115 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|------|
| Figura 2.1.1 – Estrutura química do PLA (adaptado de [12]). | 3 |
| Figura 2.1.2 – Estereoisômeros do ácido láctico (adaptado de [12]). | 4 |
| Figura 2.1.3 – Estereoisômeros do lactídeo (adaptado de [13]). | 4 |
| Figura 2.1.4 - Taxa de crescimento de esferulitos de PLA em função da temperatura de cristalização isotérmica. Adaptado de [1]. | 6 |
| Figura 2.3.1 – Estrutura da haloisita [35]. | 10 |
| Figura 2.4.1 – Variação da energia livre em função do raio do núcleo (adaptado de [40]). | 15 |
| Figura 2.4.2 – Representação esquemática de um esferulito de um polímero semicristalino (adaptado [40]). | 17 |
| Figura 2.4.3 – Ilustração da morfologia formada na presença de deformação (adaptado de [51]). | 21 |
| Figura 2.4.4 – (a) Tempo de indução da cristalização induzida por fluxo em função da taxa de cisalhamento e (b) regiões obtidas nos ensaios [55]. | 23 |
| Figura 3.1.1 – Fluxograma de atividades. | 29 |
| Figura 4.1.1 - Curvas TGA e DTG do PLA puro e seus compósitos com haloisita: (a) TGA e DTG do grade de PLA 4032D; (b) TGA e DTG do grade de PLA 4043D. | 35 |
| Figura 4.1.2 - Esquema para a degradação térmica de PLA [76]. | 37 |
| Figura 4.1.3 – Curvas TGA e DTG da HNT pura. | 39 |
| Figura 4.2.1 - Curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento dos filamentos de PLA e seus nanocompósitos com HNT a temperaturas de 200 °C: (a) PLA 4032D e compósitos; (b) PLA 4043D e seus nanocompósitos. | 42 |
| Figura 4.2.2 - Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') versus frequência angular dos filamentos de PLA e seus compósitos a temperatura de 200°C: (a) G' do PLA 4032D e seus compósitos; (b) G'' do PLA 4032D e seus compósitos; (c) G' do PLA 4043D e seus compósitos; (b) G'' do PLA 4043D e seus compósitos. | 44 |
| Figura 4.2.3 - Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') juntos no mesmo gráfico versus frequência angular dos filamentos de PLA e seus | |

| | |
|---|----|
| compósitos a temperatura de 200°C: (a) G' e G'' do PLA 4032D e seus compósitos; (b) G' e G'' do PLA 4043D e seus compósitos. | 45 |
| Figura 4.2.4 – Curva teórica para cálculo da fração volumétrica crítica para percolação em função da razão de aspecto das nanocargas com formato cilíndrico aleatoriamente orientadas (adaptado de [91]). | 46 |
| Figura 4.2.5 - Curvas de fluência e recuperação elástica dos filamentos de PLA e seus compósitos realizados a temperatura 200°C: (a) PLA 4032D e compósitos; (b) PLA 4043D e compósitos. | 48 |
| Figura 4.3.1 - Curvas de resfriamento do DSC para os filamentos de PLA 4032D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min; (c) Taxa de resfriamento 3°C/min; (d) Taxa de resfriamento 1°C/min. | 51 |
| Figura 4.3.2 - Curvas de resfriamento do DSC para os filamentos de PLA 4043D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min; (c) Taxa de resfriamento 3°C/min; (d) Taxa de resfriamento 1°C/min. | 53 |
| Figura 4.3.3 - Curvas do segundo aquecimento do DSC para os filamentos de PLA 4032D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min; (c) Taxa de resfriamento 3°C/min; (d) Taxa de resfriamento 1°C/min. | 55 |
| Figura 4.3.4 - Curvas do segundo aquecimento do DSC para os filamentos de PLA 4043D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min; (c) Taxa de resfriamento 3°C/min; (d) Taxa de resfriamento 1°C/min. | 57 |
| Figura 4.3.5 - Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização para diferentes taxas de resfriamento: (a) Taxa de resfriamento 10 °C/min; (b) Taxa de resfriamento 5 °C/min; (c) Taxa de resfriamento 3 °C/min; (d) Taxa de resfriamento 1 °C/min. | 66 |
| Figura 4.3.6 - Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização para o PLA 4043D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento 3°C/min; (b) Taxa de resfriamento 1°C/min. | 67 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.3.7 - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(t)$ obtidas em diferentes taxas de resfriamento (10; 5; 3 e 1°C/min) para o PLA 4032D com 0; 2,5; 5 e 10% de haloisita: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita. | 71 |
| Figura 4.3.8 - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(t)$ obtidas em diferentes taxas de resfriamento (10; 5; 3 e 1°C/min) para o PLA 4043D com 0; 2,5; 5 e 10% de haloisita: (a) PLA 4043D com 10% de haloisita (ϕ de 3°C/min); (b) PLA 4043D nas diferentes taxas de resfriamento (10; 5; 3 e 1°C/min). | 72 |
| Figura 4.3.9 – Variação de Z_c com as taxas de resfriamentos (1, 3, 5 e 10 °C/min). | 74 |
| Figura 4.3.10 – Variação de Z_c com as taxas de resfriamentos (1, 3 e 5 °C/min). | 75 |
| Figura 4.3.11 – Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Jeziorny com os dados experimentais: (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min. | 76 |
| Figura 4.3.12 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Jeziorny com os dados experimentais na taxa de resfriamento 3°C/min: (a) PLA 4032D e compósitos; (b) PLA 4043D com 10% de haloisita. | 77 |
| Figura 4.3.13 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Jeziorny com os dados experimentais na taxa de resfriamento 1°C/min: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita. | 79 |
| Figura 4.3.14 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Jeziorny com os dados experimentais na taxa de resfriamento 1°C/min: (a) PLA 4043D com 0% de haloisita; (b) PLA 4043D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4043D com 5% de haloisita; (d) PLA 4043D com 10% de haloisita. | 81 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.3.15 - Diferença dos valores de X_r entre os dados do modelo (Jeziorny) e os experimentais em função da cristalinidade relativa para as diversas amostras. | 83 |
| Figura 4.3.16 - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(\Phi)$ obtidas em diferentes temperaturas para o PLA 4043D com 10% de haloisita. | 85 |
| Figura 4.3.17 - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(\Phi)$ obtidas em diferentes temperaturas para o PLA 4032D: (a) 0% de haloisita; (b) 2,5% de haloisita; (c) 5% de haloisita; (d) 10% de haloisita. | 85 |
| Figura 4.3.18 – Comportamento de $\log(K(T))$ em função de porcentagem de HNT na temperatura 105 °C. | 89 |
| Figura 4.3.19 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função da temperatura de cristalização do modelo de Ozawa com os dados experimentais. | 92 |
| Figura 4.3.20 - Curvas de $\log(\Phi)$ em função de $\log(t)$ obtidas em diferentes X_r para o PLA 4043D com 10% de haloisita. | 93 |
| Figura 4.3.21 - Curvas de $\log(\Phi)$ em função de $\log(t)$ obtidas em diferentes X_r para o PLA 4032D: (a) 0% de haloisita; (b) 2,5% de haloisita; (c) 5% de haloisita; (d) 10% de haloisita. | 94 |
| Figura 4.3.22 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na amostra PLA 4043D com 10% de haloisita: (a) Taxa de resfriamento 3°C/min; (b) Taxa de resfriamento 1°C/min. | 97 |
| Figura 4.3.23 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na taxa de resfriamento 10°C/min: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita. | 98 |
| Figura 4.3.24 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na taxa de resfriamento 5°C/min: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita. | 99 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.3.25 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na taxa de resfriamento 3°C/min: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita. | 99 |
| Figura 4.3.26 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na taxa de resfriamento 1°C/min: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita. | 100 |
| Figura 4.3.27 – Diferença dos valores de X_r entre os dados do modelo (Mo) e os experimentais em função da cristalinidade relativa para as diversas amostras..... | 102 |
| Figura 4.3.28 - Energia de ativação efetiva em função da cristalinidade relativa para as amostras de PLA..... | 105 |
| Figura 4.3.29 - Energia de ativação efetiva em função da cristalinidade relativa para cristalinidades baixas das amostras de PLA..... | 107 |
| Figura 4.3.30 – Gráfico de $\ln(\phi)$ versus $10000/\Delta T_p^2$ para as amostras cristalizadas no resfriamento..... | 109 |
| Figura 4.4.1 - Curvas de viscosidade em função da temperatura para a cristalização não-isotérmica sob fluxo do PLA 4032D com taxa de resfriamento 5°C/min ou 10°C/min e taxa de cisalhamento de 0,1 s ⁻¹ ou 1,0 s ⁻¹ : (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita. | 111 |
| Figura 4.4.2 - Curvas de viscosidade em função da temperatura para a cristalização não-isotérmica sob fluxo do PLA 4043D com taxa de resfriamento 5°C/min ou 10°C/min e taxa de cisalhamento de 0,1 s ⁻¹ ou 1,0 s ⁻¹ : (a) PLA 4043D com 0% de haloisita; (b) PLA 4043D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4043D com 5% de haloisita; (d) PLA 4043D com 10% de haloisita. | 112 |
| Figura 8.1 - Dependência dos parâmetros $\log(K(T))$ e m do modelo de Ozawa em função da temperatura para a amostra PLA 4032D: (a) PLA com 0% | |

| | |
|--|-----|
| haloisita; (b) PLA com 2,5% haloisita; (c) PLA com 5% haloisita; (d) PLA com 10% haloisita..... | 136 |
| Figura 8.2 – Dependência de parâmetros $\log(K(T))$ e m do modelo de Ozawa em função da temperatura para a amostra PLA 4043D com 10% de haloisita. | 136 |
| Figura 8.3 - Dependência de parâmetros $\log(F(T))$ e α do modelo de Mo em função de X_r para a amostra PLA 4043D com 10% de haloisita..... | 137 |
| Figura 8.4 - Dependência dos parâmetros $\log(F(T))$ e α do modelo de Mo em função de X_r para a amostra PLA 4032D: (a) PLA com 0% haloisita; (b) PLA com 2,5% haloisita; (c) PLA com 5% haloisita; (d) PLA com 10% haloisita. .. | 138 |
| Figura 8.5 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4043D com 10% de haloisita em diferentes X_r | 139 |
| Figura 8.6 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 0% de haloisita em diferentes X_r | 140 |
| Figura 8.7 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 2,5% de haloisita em diferentes X_r | 140 |
| Figura 8.8 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 5% de haloisita em diferentes X_r | 141 |
| Figura 8.9 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 10% de haloisita em diferentes X_r | 142 |
| Figura 8.10 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4043D com 10% de haloisita em diferentes X_r (com regressão linear indicada). | 142 |
| Figura 8.11 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 0% de haloisita em diferentes X_r (com regressão linear indicada). | 143 |
| Figura 8.12 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 2,5% de haloisita em diferentes X_r (com regressão linear indicada). | 143 |
| Figura 8.13 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 5% de haloisita em diferentes X_r (com regressão linear indicada). | 144 |

| | |
|---|-----|
| Figura 8.14 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 10% de haloisita em diferentes X_r (com regressão linear indicada). | 144 |
| Figura 8.15 - $\ln(\phi/T_{cp}^2)$ versus $1/T_{cp}$ para as amostra de PLA 4032D e o PLA 4043D..... | 145 |

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|----------------------|---|
| Al | Alumínio |
| ASTM | American Standard for Testing of Materials |
| C | Carbono |
| CEC | Capacidade de troca de cátions |
| CNT | Nanotubos de carbono |
| D | Dextrogiro |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| DTG | Termogravimetria Derivada |
| E | Módulo de elasticidade |
| F(T) | Função que se refere à taxa de resfriamento no Modelo de Mo |
| FTIR | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier |
| G' | Módulo de armazenamento sob cisalhamento |
| G'' | Módulo de perda sob cisalhamento |
| G _{crystal} | Energia livre da fase cristalina |
| G _{fundido} | Energia livre do fundido |
| H | Hidrogênio |
| H ₂ O | Água |
| HNT | Haloisita |
| Inc. | Incorporação |
| iPP | Polipropileno isotático |
| K(T) | Função da temperatura (Ozawa) |
| L | Levogiro |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MMT | Montmorilonita |
| m | Expoente de Ozawa |
| M _n | Massa molar numérica média |
| MWCNT | Nanotubos de carbono de múltiplas paredes |
| M _w | Massa molar ponderal média |
| n | Expoente de Avrami |
| N | Nitrogênio |
| nm | Nanômetro |

| | |
|------------|---|
| NPs | Nanopartículas |
| O | Oxigênio |
| OMMT | Montmorillonita organicamente modificada |
| PDI | Polidispersividade |
| PDLA | Poli (D-ácido láctico) |
| PEEK | Poli (éter-éter-cetona) |
| PLA | Poli (ácido láctico) |
| PLLA | Poli (L-ácido láctico) |
| PMA-Cd | Fenilmalonato de cádmio |
| PP | Polipropileno |
| r | Raio do núcleo |
| R | Constante dos gases |
| Si | Silício |
| t | Tempo |
| $t_{1/2}$ | Tempo no qual a cristalinidade relativa é 50% |
| T | Temperatura |
| T_0 | Temperatura inicial |
| $T_{1/2}$ | Temperatura na qual a cristalinidade relativa é 50% |
| T_c | Temperatura de cristalização |
| T_c^{on} | Temperatura na qual se inicia a cristalização |
| T_c^p | Temperatura do pico da cristalização |
| T_f | Temperatura do fundido anterior à cristalização |
| TGA | Análise termogravimétrica |
| T_g | Temperatura de transição vítrea |
| t_i | Tempo de indução do início da cristalização induzida pelo fluxo |
| T_m | Temperatura de fusão cristalina |
| WAXS | Difração de raios-X de alto ângulo |
| X_c | Grau de cristalinidade |
| X_t | Cristalinidade relativa em um tempo arbitrário t |
| $X_r(T)$ | Cristalinidade relativa em função da temperatura |
| Z_c | Constante da taxa de cristalização modificada por Jerziony |
| Z_t | Constante da taxa de cristalização de Avrami |

| | |
|----------------|---|
| α | Alfa |
| α' | Alfa-linha |
| β | Beta |
| η | Viscosidade |
| $\dot{\gamma}$ | Taxa de cisalhamento |
| γ_r | Deformação recuperável |
| ρ | Densidade |
| Σ | Energia livre de superfície por área |
| ϵ | Deformação na ruptura |
| μ | Viscosidade newtoniana |
| σ | Tensão de ruptura |
| ΔE_x | Energia de ativação efetiva |
| Δg_v | Varição de energia para formação de volume cristalino |
| ΔG | Varição de energia livre do sistema |
| ΔH | Varição de entalpia do sistema |
| ΔH_c | Entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento |
| ΔH_f^0 | Entalpia de fusão de equilíbrio |
| ΔH_f | Entalpia de fusão da amostra |
| ΔH_0 | Calor total obtido durante a cristalização completa. |
| ΔH_T | Calor gerado em uma determinada temperatura |
| ΔS | Varição de entropia do sistema |
| ΔT_p | Super-resfriamento |
| Δ | Delta |
| μ | Micron |
| ϕ | Fração mássica de haloisita |
| Φ | Taxa de resfriamento |

1 INTRODUÇÃO

O poli (ácido láctico), PLA, é um poliéster alifático, atóxico, transparente, biodegradável e biocompatível [1; 2]. Por possuir carbono quiral (isomeria óptica), o PLA pode ser produzido a partir de dois estereoisômeros, o L- e D-ácido láctico. Sua cinética de cristalização é geralmente lenta e dependente da presença e teor dos seus estereoisômeros, assim o acréscimo mesmo que em pequena porcentagem do isômero D no PLLA faz com que a cristalização seja ainda mais lenta e apresente menor cristalinidade máxima.

Uma forma de alterar as propriedades do PLA é a obtenção de nanocompósitos. Nanotubos de haloisita (HNT), por exemplo, são argilominerais que podem atuar como nanopartícula de reforço mecânico em matrizes poliméricas. Além da HNT apresentar duas características muito interessantes: estrutura tubular oca e biocompatibilidade [3-5], que em aplicações biomédicas podem ser utilizados como nanocarregadores, permitindo, por exemplo, a incorporação e posterior liberação de substâncias ativas (como fármacos). Portanto, nanocompósitos de PLA/HNT apresentam grande potencialidade para aplicações biomédicas.

A cristalinidade de um material polimérico é uma das principais características que determinam suas propriedades e, conseqüentemente, seu desempenho durante aplicação. Dependendo do uso, alta cristalinidade pode ser requerida, afetando positivamente propriedades como módulo elástico, resistência química, comportamento de barreira a líquidos e gases, dentre outras. Porém, aplicações que dependem de alta transparência, alta degradabilidade e estabilidade dimensional podem ser negativamente impactadas. O processo de cristalização é influenciado por parâmetros intrínsecos da matriz polimérica (estrutura química, tipo de cadeia, massa molar), bem como por condições de processo (tempo, temperatura, pressão, deformação) e presença de aditivos (agentes nucleantes, cargas reforçantes, cargas funcionais, etc.) e seu entendimento e controle apresenta grande importância científica e tecnológica [6-11]. A presença e teor de HNT podem influenciar no comportamento de cristalização do PLA, bem como o teor de

estereoisômero e as condições termomecânicas aplicadas durante sua conformação.

1.1 Objetivo

O principal objetivo deste projeto foi estudar a influência do teor de estereoisômero D e presença e teor de HNT na cinética de cristalização não isotérmica do PLA, em diferentes taxas de resfriamento. Para tanto, foram desenvolvidos filamentos de nanocompósitos de PLA/HNT por extrusão de rosca dupla e avaliou-se os seus comportamentos térmicos e reológicos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

Esta seção tem como objetivo introduzir conceitos importantes para o desenvolvimento deste projeto, relativos aos materiais utilizados e princípios de cinética de cristalização em polímeros.

2.1 Poli (ácido láctico)

O poli (ácido láctico) (PLA), cuja estrutura química é apresentada na Figura 2.1.1, é um poliéster alifático, termoplástico, biodegradável e biocompatível. Este polímero vem ganhando cada vez mais destaque, graças ao aumento da preocupação humana com o meio ambiente. Ele pode ser produzido a partir de seu monômero, o ácido láctico, por duas rotas conhecidas, a policondensação direta ou a polimerização por abertura de anel. Por sua vez, o ácido láctico é obtido através da fermentação de açúcares advindos de carboidratos, como milho e cana de açúcar [12].

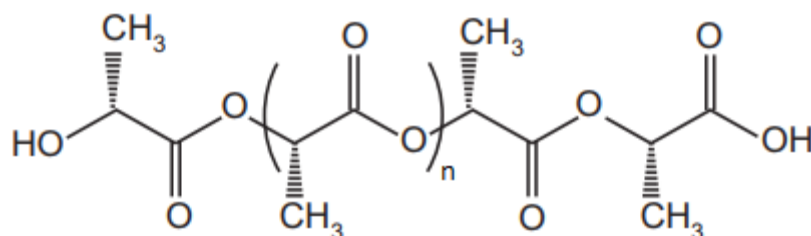


Figura 2.1.1 – Estrutura química do PLA (adaptado de [12]).

Atualmente, o processo de produção do PLA é feito majoritariamente pela polimerização de abertura de anel, que permite produção do polímero com alta massa molar, boas propriedades mecânicas e menor nível de impurezas. A policondensação direta é um método mais simples, porém resulta em um polímero com menor massa molar o que o leva a ter piores propriedades mecânicas que o PLA com maior massa molar. O ácido láctico possui um carbono quiral (carbono assimétrico) que o possibilita formar uma imagem especular não sobreponível denominada enantiômero (isomeria óptica). Assim pode ser apresentado como L-ácido láctico e D-ácido láctico, como indicado na Figura 2.1.2 [12].

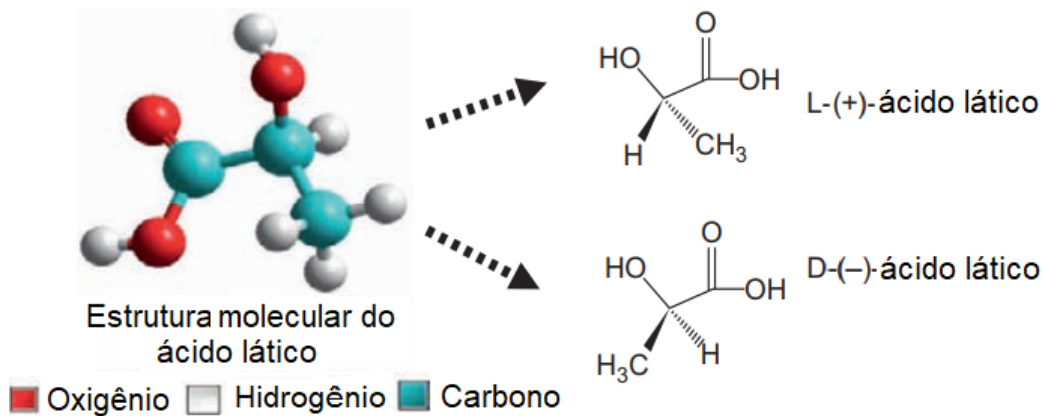


Figura 2.1.2 – Estereoisômeros do ácido láctico (adaptado de [12]).

A rota de polimerização por abertura de anel necessita de uma substância intermediária conhecida como lactídeo, que é um dímero cíclico. O lactídeo, que é derivado do ácido láctico, possui dois carbonos quirais, e devido a isso possui dois isômeros ópticos: o L-lactídeo (ou L,L-lactídeo) e o D-lactídeo (ou D,D-lactídeo), e graças aos dois centros quirais também há a possibilidade de duas configurações ópticas inativas: o meso-lactídeo (composto por uma unidade de L-ácido láctico e uma de D-ácido láctico), e por último a mistura racêmica do L-ácido láctico e do D-ácido láctico. As estruturas dos diferentes lactídeos estão representadas na Figura 2.1.3 [12].

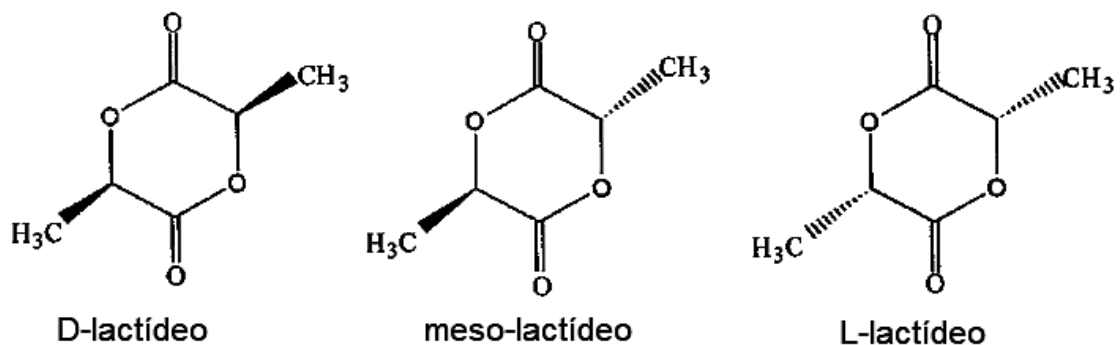


Figura 2.1.3 – Estereoisômeros do lactídeo (adaptado de [13]).

O PLA é um homopolímero quando é formado somente por um de seus isômeros, podendo ser o poli (L-ácido láctico) (PLLA) ou o poli (D-ácido láctico) (PDLA). A presença de diferentes enantiômeros na mesma cadeia diminui a cristalização, podendo, acima de uma determinada concentração, inviabilizar a

cristalização do polímero, assim tornando material amorfo (PDLLA). O PDLA pode agir como agente nucleante do PLLA. Uma blenda de PLLA e PDLA resulta em uma estrutura mais compacta, com temperatura de fusão cristalina (T_m) superior aos enantiômeros puros (230 °C para a blenda e aproximadamente 180 °C para os homopolímeros puros). O acréscimo de uma pequena quantidade de isômero diferente altera a janela de processamento do material, pois as temperaturas de fusão cristalina e de transição vítrea são o que definem essa janela [12].

A presença no PLLA de até mesmo pequenas quantidades de isômero D leva à redução da cristalinidade máxima e da taxa de nucleação do material, tornando o processo de cristalização mais lento. O isômero D nesse caso funciona como um defeito na cadeia polimérica, aumentando a presença de fase amorfa e causando a diminuição da taxa de crescimento de cristais. Já quando a cristalização do PLA é não-isotérmica, o aumento da concentração do isômero D leva à diminuição da taxa de resfriamento mínima necessária para suprimir a cristalização [1].

A cinética de cristalização do homopolímero PLLA (com cristalinidade máxima de aproximadamente 70%) é considerada muito lenta, necessitando de alguns minutos para alcançar a 50% de cristalinidade. A forma cristalina mais estável do PLA é a α . Ela ocorre a partir do fundido em temperaturas acima de 120 °C, já abaixo dessa temperatura há o início da formação de uma fase α' modificada que é chamada de α' , que possui uma densidade de empacotamento menor (segmentos menos organizados). Quando em temperaturas abaixo de 100 °C somente a forma α' é formada, esses cristais são metaestáveis, podendo se transformar em cristais α se aquecidos a temperaturas próximas à 150 °C [1; 2; 12; 15].

A massa molar no PLLA pode influenciar tanto a cinética de cristalização quanto o polimorfismo entre os cristais α e α' . Em uma cristalização isotérmica, com o aumento da massa molar, a taxa de crescimento dos cristais diminui sem ter grande efeito nas temperaturas dos dois máximos da taxa de crescimento relacionados à formação de cristais α e α' , como mostrado na Figura 2.1.4. O aumento da massa molar causa elevação da viscosidade do

material e redução das taxas de cristalização e crescimento dos cristais. No entanto, as massas molares maiores atrapalham o crescimento dos cristais α' e beneficiam o crescimento dos cristais α , mostrando que a massa molar altera a relação de crescimento máximo de cada tipo de cristal [1; 29].

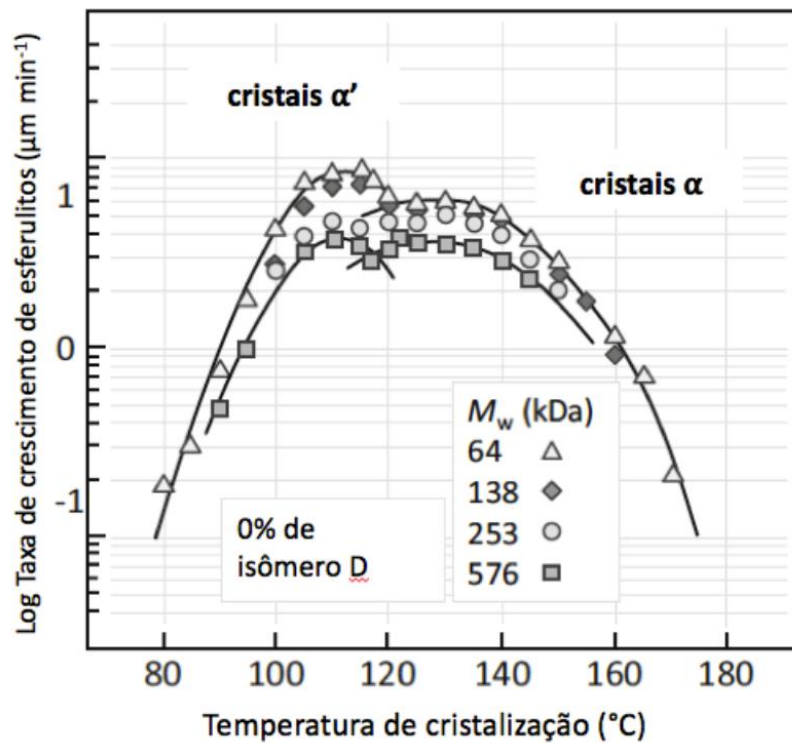


Figura 2.1.4 - Taxa de crescimento de esferulitos de PLA em função da temperatura de cristalização isotérmica. Adaptado de [1].

A estrutura química do PLA também influencia na sua degradação (muito susceptível a degradação hidrolítica) e ocorre principalmente no volume do material e não na superfície (prossegue de modo heterogêneo). A clivagem hidrolítica da cadeia ocorre preferencialmente nas regiões amorfas, levando, portanto, a um aumento da cristalinidade global do polímero. A maioria dos trabalhos publicados sugere que um aumento na cristalinidade do polímero diminui as taxas de degradação. Sabe-se ainda que os grupos finais carboxílicos gerados durante a degradação agem cataliticamente, tornando a degradação hidrolítica do PLA um processo autocatalisado e auto-sustentável [16].

Gorrasi *et al.* [17] estudaram a degradação hidrolítica de três *grades* de PLA produzidos pela NatureWorks (o 4060D com 15% de isômero D, o 2002D com 4% de D e o 4032D com 2% de D) e concluíram que o processo de degradação leva a queda de massa molar ponderal média (M_w), da massa molar numérica média (M_n) e da polidispersividade (PDI) do PLA degradado (essas quedas ocorrem mais rapidamente quanto maior for a porcentagem de D). Já o trabalho de Speranza *et al.* [18], que estudou a degradação do PLA fundido por meio da análise das propriedades reológicas e da evolução da viscosidade por tempo, concluiu que a redução das massas molares pode alterar a viscosidade do material (a viscosidade depende fortemente da distribuição da massa molar). Outros resultados experimentais mostram uma redução significativa da viscosidade durante os testes, especialmente se as amostras não forem secas antes do experimento. Essa redução foi atribuída à reação de hidrólise e à degradação térmica.

Taubner *et al.* [19] estudou a influência dos parâmetros de processamento na degradação do PLLA durante a extrusão. Concluíram que a temperatura da extrusora deve ser mantida em um nível baixo para minimizar a degradação termo-oxidativa do polímero durante o processamento. Na temperatura mais baixa de processamento usada, 210 °C, a redução da massa molar numérica média (M_n) teve menor dependência do tempo de residência do polímero dentro da extrusora do que quando comparada a uma temperatura mais alta como 240 °C. Quando a 210 °C, a umidade (degradação hidrolítica) no material afeta significativamente a diminuição de M_n . Já a 240 °C, o processamento resulta em alta degradação térmica e o teor de umidade no polímero provavelmente deixa de contribuir para o processo de degradação.

As aplicações do PLA podem ser encaixadas em funções biomédicas desde *scaffolds*, para fornecer suporte estrutural temporário para a fixação e crescimento de tecidos em cirurgia; produção de implantes e dispositivos bioabsorvíveis; até usado em sistemas de entrega de medicamentos contendo agentes ativos de liberação controlada para tratamentos de longo prazo, inclusive para câncer [12].

A maior parte do PLA produzido para aplicações biomédicas é feito a partir de L-ácido láctico. Os implantes feitos a partir do PLLA podem ser facilmente degradados e reabsorvidos pelo organismo através da ação de enzimas. Já o estereoisômero D-ácido láctico não é degradado pelas enzimas do corpo, e sim pela hidrólise prolongada nos fluidos corporais [12].

Alexis [20] analisou os fatores que afetam a degradação do PLLA na liberação de medicamentos e notou que a cristalinidade tem um efeito dominante sobre a massa molar. Concluiu que para uma liberação de fármaco a curto prazo (até um mês), recomenda-se um polímero amorfo com alta hidrofiliabilidade. Para liberação a longo prazo (um a seis meses), a escolha de um polímero amorfo com alta massa molar seria apropriada. Finalmente, para liberação por mais de seis meses, pode-se considerar o polímero semicristalino com alto grau de cristalinidade (mais de 50% de cristalinidade).

A alta cristalinidade da matriz polimérica pode ter uma influência negativa na taxa de liberação de um medicamento, porque as lamelas podem atuar como uma barreira durante a difusão do medicamento. Maiores lamelas cristalinas e com a forma mais perfeita devem reduzir a liberação geral do medicamento. A difusão de fármacos através da matriz amorfa é facilitada devido à maior mobilidade das cadeias macromoleculares do PLLA no estado amorfo e, portanto, à penetração mais fácil da água através delas e, conseqüentemente, a uma taxa de liberação mais rápida [21; 22].

2.2 Nanocompósitos

Nas últimas décadas houve uma intensificação no estudo de nanocompósitos principalmente devido às potenciais melhorias de diversas propriedades de matrizes poliméricas quando estas são reforçadas com nanopartículas (NPs). O desempenho final dos nanocompósitos depende de diversos fatores, como a geometria, razão de aspecto, área superficial, distribuição, afinidade e a dispersão das NPs na matriz [23-27].

Um nanocompósito é constituído por fases distintas, a fase contínua é a matriz (pode ser um polímero como o PLA) e a fase dispersa é a nanopartícula (neste projeto a haloisita). A interface entre as fases é o local de contato entre

elas e onde as reações físico-químicas podem ocorrer, espera-se que ela seja capaz de transferir as tensões da matriz para as partículas e que as mantenha unidas mesmo em elevadas tensões [28].

A extrusora de dupla rosca permite que a mistura do polímero com as nanopartículas possa ser feita durante o processamento, no estado fundido. As forças de cisalhamento, durante o processo de mistura, agem de modo a facilitar a quebra dos aglomerados grandes das partículas usadas, e a completa separação da carga só ocorre quando há interações muito favoráveis entre a matriz e a fase dispersa [28; 30].

Assim, a incorporação de uma nanopartícula em um nanocompósito depende fortemente das interações existentes entre as fases, e para que se obtenha uma boa interface, muitas vezes é preciso um tratamento superficial dos materiais inorgânicos. Para superfícies de aluminossilicatos lamelares é possível usar modificadores orgânicos; para haloisita, os mais comuns são agentes organossilanos, usados para melhorar as interações com a matriz [30-33].

Caso o uso de tratamentos superficiais não seja o suficiente para aumentar a compatibilidade entre as fases do nanocompósito, pode-se usar um agente compatibilizante. Esses agentes agem como uma “ponte” entre a matriz e as nanopartículas, reduzindo a energia interfacial entre elas e permitindo maior dispersão da carga, aumentando assim a adesão interfacial [34].

Neste trabalho, a haloisita é usada como carga do nanocompósito e nenhum compatibilizante ou tratamento superficial foi realizado, uma vez que o trabalho de Liu *et al.* [5] mostrou que a haloisita pode ter boa dispersão no PLA quando processada em uma extrusão de dupla rosca, e também para que não haja diminuição da biocompatibilidade do nanocompósito.

2.3 Haloisita

A haloisita (HNT) é um aluminossilicato natural, de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, possuindo a mesma composição química da caulinita. A HNT pode ser considerada uma opção mais barata aos nanotubos de carbono em relação ao seu formato, apresentando estruturas tubulares vazias como

morfologia dominante. Tipicamente, os nanotubos de HNT tem diâmetro interno entre 5 e 20 nm, além de diâmetro externo entre 10 e 50 nm [3; 4].

Sua estrutura multicamada tubular é gerada pelo *stress* em nível atômico causado pela incompatibilidade do compartilhamento do oxigênio entre as camadas tetraédricas e octaédricas. A Figura 2.3.1 apresenta um esquema da estrutura da HNT [3; 4].

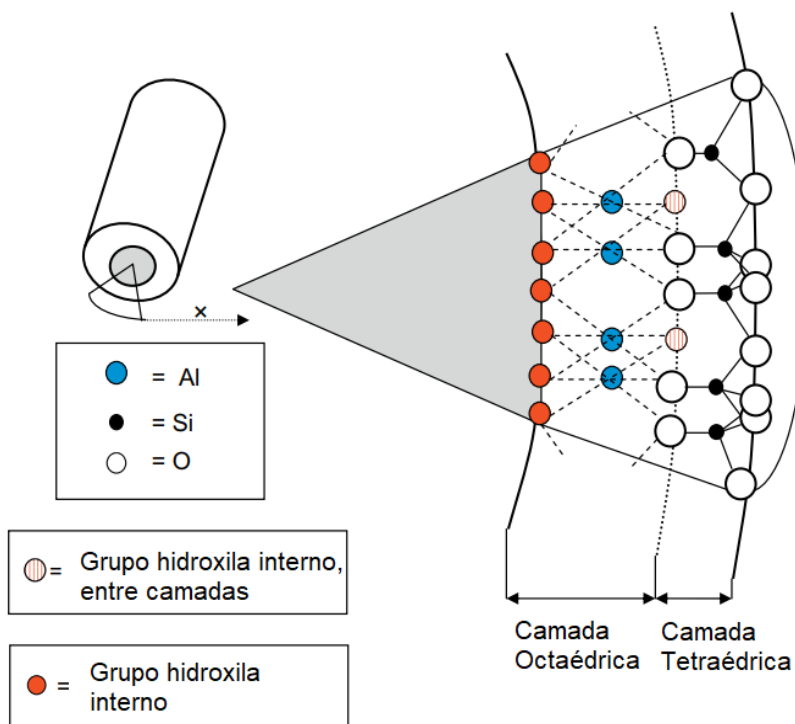


Figura 2.3.1 – Estrutura da haloisita [35].

A HNT é uma ótima candidata a aplicações biomédicas, pois tem uma elevada biocompatibilidade e uma baixa citotoxicidade (citocompatível), além de permitir que uma ampla variedade de moléculas, tanto hidrofóbicas quanto hidrofílicas (há a necessidade de tratamento da HNT para alojar os diferentes tipos de substâncias), possam ficar alojadas dentro do seu cilindro interno; isso é possível devido a diferença de propriedades de suas superfícies internas e externas: a superfície interna do cilindro possui propriedades similares ao Al_2O_3 e a estrutura externa propriedades similares ao SiO_2 e, portanto, diversos tratamentos superficiais são possíveis de serem realizados. São reportadas aplicações em dispositivos que controlam a liberação de fármacos e como parte da composição de implantes ósseos [5-6; 35-36].

Liu *et al.* [5] observaram melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas do PLA (Ingeo™ 3051D) quando há boa dispersão da HNT (processada em moinho aberto de dois rolos com unidade de aquecimento). O compósito pode ser usado como possível transportador de fármacos, uma vez que a HNT possui alta eficiência de carregamento e capacidade de liberação controlada. A HNT foi uniformemente dispersa e orientada na matriz de PLA e os autores correlacionaram essa boa dispersão a duas razões: em primeiro lugar, o caráter morfológico tubular da HNT e as interações tubo-tubo relativamente fracas as tornaram fáceis de serem dispersas no polímero pelas forças de cisalhamento; em segundo lugar, a HNT pode interagir com o PLA por meio de ligações de hidrogênio, o que também facilita sua dispersão. A HNT pode atuar como agente nucleante do PLA, como observado no estudo (que usou 0 a 40% de concentração em massa de HNT) o que levou à diminuição da temperatura de cristalização à frio e ao aumento da cristalinidade. A temperatura de decomposição térmica do PLA também aumentou com a adição de HNT.

Já a pesquisa de Guo *et al.* [37] concluiu que haloisita alcalizada (tratada com NaOH) é mais bem dispersa na matriz PLA (processada em uma mini extrusora HAAKE). Há a formação de mais ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila das moléculas de PLA e a HNT alcalizada do que a HNT não modificada, o que melhorou a interação interfacial da matriz. A HNT alcalizada pode atuar como um agente nucleante para o PLA, o que leva à diminuição da temperatura de cristalização à frio e aumento da cristalinidade. Além de aumentar significativamente o módulo elástico e a resistência à tração do PLA, devido à melhor dispersão na matriz. As análises térmicas evidenciam um aumento na estabilidade térmica em comparação com o PLA puro.

Dong *et al.* [38] investigaram mantas compostas PLA/HNT que foram fabricadas por eletrofiação, com porcentagem em massa de 0, 1, 5, e 10% de HNT. Concluíram que a adição de HNT, aliada as suas estruturas tubulares, leva à cristalização a frio acelerada das matrizes de fibra de PLA, de temperaturas entre 79 e 82 °C para compósitos contra 84,3 °C das mantas de PLA. A estabilidade térmica é aprimorada para mantas de compósitos tendo

sua perda de 95% de massa a temperatura de 420,8 °C contra 370 °C da manta de PLA.

Ning *et al.* [39] pesquisaram a ação da HNT na cristalização do polipropileno (PP), usando o PP puro e o PP com 1 e 10% em massa de carga. Concluíram que os HNTs são dispersos na matriz PP uniformemente para todas as composições preparadas e podem servir como um agente de nucleação, resultando em um aprimoramento da taxa geral de cristalização. Por outro lado, uma taxa constante de crescimento dos esferulitos é observada na cristalização isotérmica, sugerindo que a nucleação e o crescimento dos cristais são dois processos independentes nos nanocompósitos estudados.

Macromoléculas podem ter dificuldade para penetrar nos espaços internos da HNT, já que ela possui composições químicas diferentes nas superfícies interna e externa, portanto somente a área superficial externa deverá ser considerada. É provável que a geometria das partículas tenha maior importância no crescimento dos cristais, já que esta etapa pode ocorrer de diversas formas (epitaxial, transcristalino, esferulítico, etc.), dependendo da matriz polimérica e muitos outros fatores [6].

Portanto, há grande potencialidade para aplicações de nanocompósitos de PLA/HNT e o entendimento da influência da NP na cinética de cristalização, principalmente em condições não isotérmicas (típicas de processos de conformação como a manufatura aditiva e a moldagem por injeção) apresenta interesse tecnológico-científico, sendo o enfoque deste trabalho de mestrado.

2.4 Cristalização em polímeros

A cristalização de um material polimérico pode ser afetada por diferentes condições de resfriamento, possíveis orientações moleculares (que podem ser causadas pelos diversos métodos de processamento) e pela presença de nanopartículas em um nanocompósito.

A cristalização é um processo de organização, onde uma estrutura menos organizada (ou aleatória) passa a um estado mais ordenado (podendo formar cristalitos). Uma mudança ou distúrbio no estado termodinâmico de um sistema pode iniciar este processo. Esta mudança pode ser estimulada por

diversos fatores, sendo a redução da temperatura do fundido abaixo da T_m um deles, o que levaria à cristalização para minimizar a energia livre total do sistema, já que a energia livre do cristal se torna menor que a do fundido. A cristalização ainda é dividida em dois eventos conhecidos: a nucleação e o crescimento dos cristais (para o crescimento, há a necessidade de núcleos formados) [6; 8-10; 40].

Em polímeros, a cristalização pode ser dividida em diferentes etapas como a nucleação de cristal primário, depois nucleação de cristal secundário e crescimento de cristal (cristalização primária) e finalmente a cristalização secundária. As cadeias poliméricas que estão nas conformações aleatórias de equilíbrio se reorganizam para formar a célula unitária quando a temperatura está entre a T_g e a T_m , pois abaixo da T_g faltará mobilidade para o movimento das cadeias poliméricas, impedindo o seu rearranjo [1; 6; 8-10].

A formação de um núcleo cristalino se dá através de flutuações de densidade em um fundido super-resfriado, onde essa nova fase se forma a partir do estado amorfo. Esses novos núcleos cristalinos nada mais são que pequenas partículas da nova fase cristalina formada, e seu crescimento dependerá da razão entre a área superficial e o volume, pois essas minúsculas partículas tem um decréscimo em sua energia livre, responsável pela transição de fase, que é superado pelo aumento da energia livre superficial. Estas novas partículas são os embriões, e não tem forma ou tamanho fixos [6; 8-10; 41].

A Equação (2.1) expressa a variação da energia livre de Gibbs necessária para que ocorra a formação de um cristal. Essa energia, que é um parâmetro indicador de estabilidade em sistemas sob temperatura e pressão constantes, tende a ser menor que zero quando o evento é espontâneo. ΔG pode ser interpretado como a força motriz para a transformação de fase [1; 6; 8-10; 41].

$$\Delta G = G_{cristal} - G_{fundido} = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (2.1)$$

onde: ΔG é a variação de energia livre do sistema; T é a temperatura; $G_{cristal}$ e $G_{fundido}$ são a energia livre da fase cristalina e do fundido, respectivamente;

ΔH é a variação de entalpia do sistema; e ΔS é a variação de entropia do sistema.

A Equação (2.2) possibilita o cálculo da variação de energia livre do sistema, assumindo que o volume ocupado pelo núcleo é esférico. A equação pode ser dividida em duas partes, uma sendo responsável pela formação de novas superfícies (núcleos que formarão as partículas) e pelo consumo da energia liberada pela transformação de fase é a $4\pi\Sigma$, já a outra parte da equação que é negativa libera a energia através da transformação líquido-sólido [6; 8; 40].

$$\Delta G = r^2 \left(\frac{4}{3} \pi r \Delta G_v + 4\pi\Sigma \right) < 0 \quad (2.2)$$

Onde: r é o raio do núcleo; Σ é a energia livre de superfície por área; ΔG_v é a variação de energia para formação de volume cristalino.

Através da Equação (2.2) é possível admitir que o raio crítico (r^*) é o tamanho limite que separa os núcleos que irão desaparecer das que irão crescer. O r^* tem um valor de energia livre crítica (ΔG^*) associada. O raio crítico é expresso pela Equação (2.3), e a energia livre crítica associada é dada pela Equação (2.4). ΔG^* pode ser interpretado como uma energia de ativação mínima para que a nucleação ocorra [6; 8-9].

$$r^* = -2\Sigma / \Delta G_v \quad (2.3)$$

$$\Delta G^* = 16\pi\Sigma^3 / 3\Delta G_v^2 \quad (2.4)$$

A Figura 2.4.1 expressa graficamente as Equações (2.2) e (2.3), além de mostrar que quando r é menor que o raio crítico, ΔG será positivo e o embrião diminuirá tentando compensar esse valor, e desaparecerá. Por outro lado, com o r maior que o raio crítico há redução da energia livre, fazendo o cristal crescer. A energia Σ é responsável pela criação de uma interface entre sólido e líquido, que exige o consumo de energia e atua como barreira. Já a ΔG_v atua

como força motriz do sistema liberando a energia da transformação do líquido para o sólido [6; 8; 40].

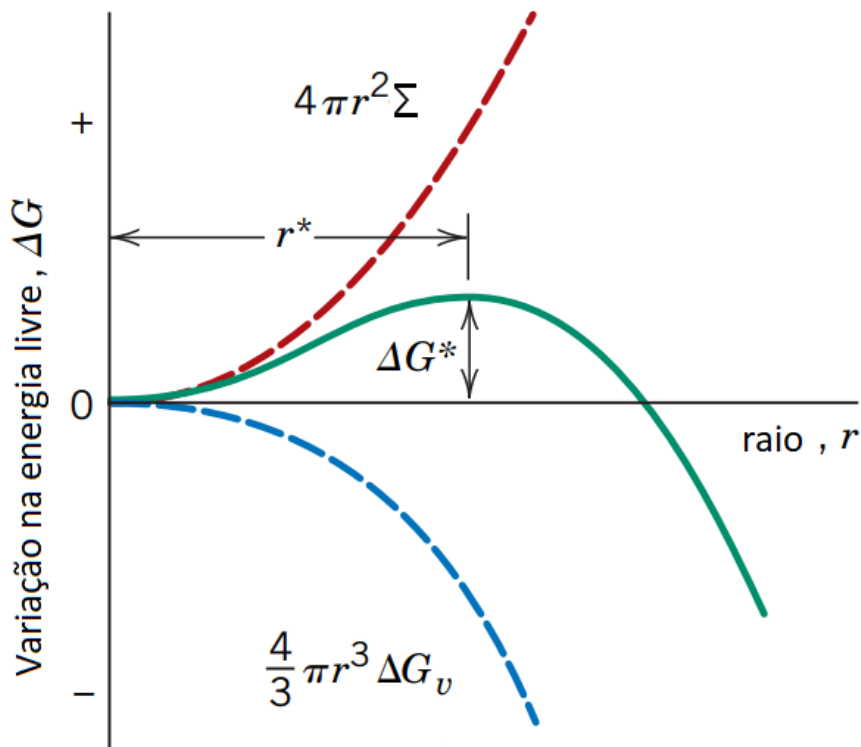


Figura 2.4.1 – Variação da energia livre em função do raio do núcleo (adaptado de [40]).

A nucleação que ocorre a partir do fundido formando lamelas cristalinas é conhecida como primária. Essa nucleação é chamada de homogênea se não for gerada por impurezas sólidas no fundido. Esse tipo de nucleação é dificultado quando ocorre a partir do fundido, pois tem a necessidade de um elevado super-resfriamento. Quando há acréscimo de impurezas controladamente (agentes nucleantes), estas fornecem uma superfície que permite que a nucleação ocorra mais rapidamente (nucleação heterogênea). As superfícies fornecidas têm energia superficial menor acarretando em um raio crítico reduzido e em uma menor energia de ativação para a cristalização. Já a nucleação secundária ocorre a partir de núcleos pré-formados, podendo transcorrer quando cristais que compõem um esferulito crescem por meio da deposição de partes de cadeias poliméricas na superfície de crescimento [10; 41].

Em polímeros, o crescimento cristalino se dá pela propagação da frente de crescimento do cristal. Essa frente é formada na superfície de nucleação ativa pela interação entre segmentos de cadeia, e a união de novos segmentos, o que leva a um espalhamento lateral e unidimensional da superfície do núcleo [9]. Depois da deposição de uma cadeia, a continuação do processo ocorrerá preferencialmente perto dessa primeira cadeia formando uma dobra, pois isso é energeticamente favorável. Se a segunda cadeia for depositada isoladamente, isso seria energeticamente custoso, devido a grande quantidade de ligações incompletas. É importante ressaltar que núcleos com dobras são produzidos mais rapidamente que os fibrilares, isso ocorre devido a menor energia livre superficial de final de cadeia usada em sua formação. A deposição do primeiro segmento de cadeia requer mais energia do que a deposição dos segmentos subsequentes e suas dobras. Assim, evidenciando a ocorrência da nucleação secundária e o crescimento dos cristais lamelares que são formados por cadeias poliméricas dobradas que são processos mais energeticamente favoráveis. A nucleação secundária e o espalhamento de camadas combinados definem a taxa de avanço das camadas terminadas, isto é, a taxa de crescimento de cristal (G) [6; 41].

A Figura 2.4.2 ilustra uma morfologia esferulítica. Essa microestrutura cristalina é dominante quando não há fluxo ou extensão decorrente do processamento. O esferulito, em distâncias nanométricas, tem um cristalito lamelar primário produzindo outras lamelas paralelas, já em distâncias micrométricas, os cristalitos vizinhos tendem a divergir, isso ocorre por torções, defeitos e deslocamentos. A cristalização de um polímero fundido é afetada tanto por esferulitos oriundos de núcleos distintos ou por originados de centros primários, e desenvolvem contornos semelhantes a grãos. Em alguns tipos de processamento, o fluxo de cisalhamento se mostra inevitável, e a aplicação das forças externas leva ao alinhamento de longo alcance das cadeias resultando em um núcleo cilíndrico de material altamente orientado (e alongado). Sob tais condições, o crescimento lamelar radial prevalece em torno dos núcleos cilíndricos, dando origem a estruturas cristalinas que aparecem em intervalos regulares ao longo de todo o comprimento do núcleo. Essa morfologia é

frequentemente descrita como um "shish-kebab", onde há um cilindro central formado de cadeias estendidas tendo em alguns pontos crescimentos de lamelas nas laterais [9; 42].

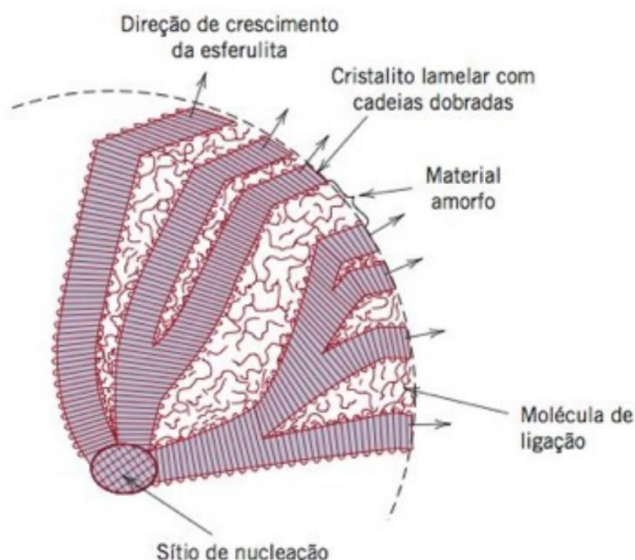


Figura 2.4.2 – Representação esquemática de um esferulito de um polímero semicristalino (adaptado [40]).

A cristalização pode ser primária ou secundária, com a primeira se referindo ao preenchimento volumétrico total da massa pela fase cristalina. E a segunda ocorrendo quando a fração volumétrica dos esferulitos é constante, e ainda assim há aumento da cristalinidade, ou seja, a fase amorfa no interior do esferulito está sendo cristalizada [6].

O processamento de polímeros pode ocorrer sob ação de diversos fatores que podem afetar a cristalização desses materiais, tais como elevadas temperaturas e altos níveis de deformação. Destacando a temperatura como exemplo, pode-se dizer que em altas temperaturas, o crescimento dos cristais é favorecido, e em baixas temperaturas a nucleação é facilitada [6]. A seguir serão apresentadas algumas teorias de cristalização.

2.4.1 Cinética de cristalização quiescente

Uma cristalização quiescente e não-isotérmica pode ocorrer quando há trocas de calor entre o próprio material e o ambiente ao seu redor, fenômeno

que para ser entendido precisa da introdução da teoria de Avrami sobre cristalização quiescente e isotérmica.

A cinética de cristalização quiescente e isotérmica é dada pelas Equações (2.9) e (2.10) que descrevem a equação de Avrami. Estas equações são geralmente usadas para explicar a cinética de cristalização isotérmica de polímeros semicristalinos. Com isso, pode-se calcular a cristalinidade relativa em função do tempo [6; 43-45].

$$1 - X_t = e^{-Z_t t^n} \quad (2.9)$$

$$\log [-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log Z_t \quad (2.10)$$

onde: n é a constante de Avrami dependente do mecanismo de nucleação e da forma geométrica do cristal em crescimento; Z_t é a constante que engloba parâmetros tanto da nucleação quanto do crescimento; e X_t é a cristalinidade relativa em um tempo arbitrário t [45].

A teoria de Avrami assume que a taxa de crescimento linear é constante, que o volume é constante na transformação de fase e a morfologia cristalina é desenvolvida nas formas fibrilares, esferulíticas ou em disco. Estas simplificações se diferem da realidade, pois a morfologia pode adotar formatos diferentes, pode ocorrer mais de um regime de crescimento, e a cristalinidade pode aumentar com o tempo [6; 45].

A partir da equação de Avrami, Jeziorny [46] modificou a taxa de cristalização Z_t com a taxa de resfriamento Φ para analisar o processo de cristalização não-isotérmica, assim incorporando o efeito da mudança de temperatura, como mostrado na Equação (2.11).

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\Phi} \quad (2.11)$$

onde: Z_c é a constante da taxa de cristalização modificada [46; 47].

Supondo que o processo de cristalização não-isotérmica fosse composto de etapas infinitamente pequenas de cristalização isotérmica, Ozawa também

estendeu a equação de Avrami para descrever o processo de cristalização não-isotérmica. Ainda assumindo que a cristalização ocorre em taxas de resfriamento constantes. As Equações (2.12) e (2.13) apresentam a cristalinidade relativa X_t na temperatura T [6; 43; 48].

$$1 - X_t = \exp \left[\frac{-K(T)}{\Phi^m} \right] \quad (2.12)$$

$$\log[-\ln(1-X_t)] = \log K(T) - m \log \Phi \quad (2.13)$$

onde: X_t é a cristalinidade relativa em um tempo arbitrário t ; $K(T)$ é uma função da temperatura, que se relaciona com o estilo da nucleação, e as taxa de nucleação e de crescimento dos cristais; m é o expoente de Ozawa, que depende da dimensão de crescimento dos cristais [43; 47; 48].

A vantagem da teoria de Ozawa é a possibilidade de comparar dados não-isotérmicos e isotérmicos obtidos da equação de Avrami. Nesta teoria não foram consideradas: a cristalização secundária, a dependência do comprimento da dobra com a temperatura e as taxas que não são constantes no processamento real dos materiais [6].

O método de Mo foi outro modelo desenvolvido para descrever o processo de cristalização não-isotérmica combinando os modelos Avrami e Ozawa (um modelo Avrami modificado), conforme expresso nas Equações (2.14), (2.15) e (2.16) [43; 47; 49].

$$\log(\Phi) = \log F(T) - \alpha \log(t) \quad (2.14)$$

$$F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m} \quad (2.15)$$

$$\alpha = n/m \quad (2.16)$$

onde: n é o expoente de Avrami, m é o expoente de Ozawa, $K(T)$ é a função de resfriamento da temperatura de cristalização na equação de Ozawa e $F(T)$ é o valor da taxa de resfriamento a ser escolhida em um tempo de cristalização unitário quando o sistema tem a mesma cristalinidade. Um $F(T)$ baixo significa que uma taxa de resfriamento baixa é necessária para atingir uma certa cristalinidade relativa X_t em uma unidade de tempo, indicando uma rápida taxa

de cristalização. Quando $\log \Phi$ é plotado versus $\log t$, a interceptação é $\log F(T)$ e a inclinação é $-\alpha$ [43; 47; 49].

Li *et al* [43] estudaram a cinética de cristalização do PLA na presença de hexahidroftalato de dilítio como agente nucleante. Os autores observaram que o modelo de Mo descrevia bem a cristalização não-isotérmica do PLA nucleado e que o modelo de Jeziorny descrevia a cristalização primária corretamente. Em outro artigo Li *et al* [47] estudaram a cinética de cristalização do PLA na presença de PMA-Cd (fenilmalonato de cádmio) como agente nucleante, e obtiveram os mesmos resultados sobre o modelo de Mo (descreve bem a cristalização não-isotérmica do PLA nucleado). A literatura [7, 43] aponta que os parâmetros de Jeziorny podem ser usados para estudar a cinética de cristalização do PLA com e sem agentes nucleantes (e com diferentes agentes). A adição de agentes nucleantes aumenta a taxa de cristalização com o aumento da taxa de resfriamento. E ainda, a literatura permite observar que maiores teores de agentes nucleantes levam a redução do tempo necessário para atingir a metade da cristalização relativa, $t_{1/2}$, e também levam a uma taxa de cristalização maior [7; 43; 47].

2.4.2 Cinética de cristalização induzida por fluxo

Diversos métodos de processamento (como a manufatura aditiva, moldagem por injeção, extrusão, entre outros) podem levar à cristalização induzida por fluxo do polímero semicristalino, pois durante a produção o material estará sob fluxo. Assim, o material encontra-se fora do regime quiescente e na presença de fluxo cisalhante e/ou elongacional (por exemplo, ao sair do bico extrusor de uma impressora 3D, durante o processo de manufatura aditiva), podendo sofrer mudanças em sua morfologia e cinética de cristalização. Essas modificações são geradas quando forças externas causam orientação das cadeias poliméricas. As cadeias do fundido, nesta situação, são alongadas e orientadas na direção do fluxo, e estas quando se transformam em aglomerados cristalinos podem agir como núcleos cristalinos (fibrilares) que induzem o crescimento epitaxial de cristalitos de cadeias dobradas formando estruturas supramoleculares (cilindritos). Os cilindritos, por sua vez, estão

regularmente espaçados ao longo do comprimento do núcleo, formando a morfologia chamada de “shish-kebab”, onde os núcleos centrais orientados são nomeados de "shish" e os cilindritos formam os "kebabs". A Figura 2.4.3 apresenta a morfologia quando há tensão ou deformação [6; 9; 50].

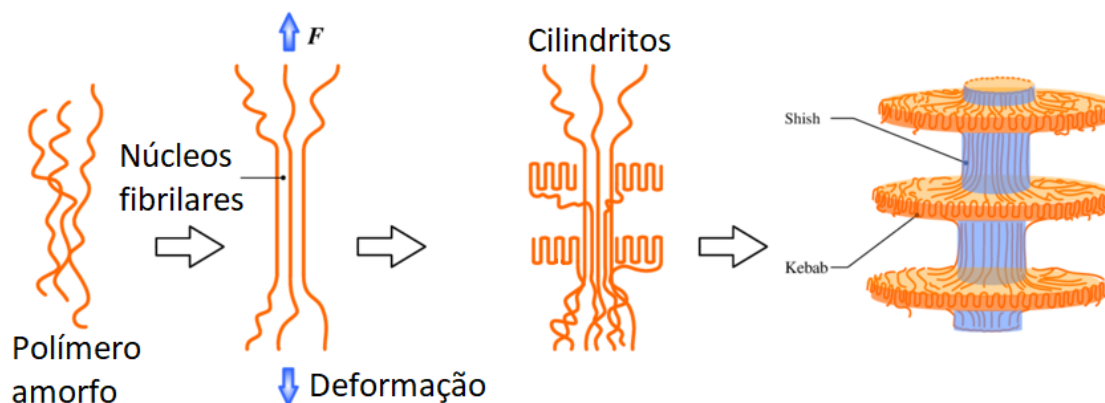


Figura 2.4.3 – Ilustração da morfologia formada na presença de deformação (adaptado de [51]).

Eder *et al.* [52] desenvolveram um modelo de cristalização polimérica sob efeito de fluxos, porém ele só tem validade para cristalizações isotérmicas. Nesse modelo, a ação do fluxo leva a criação de núcleos, mas eles podem desaparecer quando o fluxo cessa, já que as moléculas podem relaxar. Porém, altas taxas de resfriamento induzem a cristalização por fluxo no fundido, caso necessário. O resultado dessa cristalização é o aparecimento de cristais orientados em apenas uma direção. Esse modelo ainda presume que há uma taxa de cisalhamento crítica que age como um limitante, taxas abaixo dele não permitirão cristalização induzida por fluxo após o resfriamento rápido à temperatura abaixo da fusão.

Yeh *et al.* [53] desenvolveram um modelo matemático que se propõe a descrever a taxa de nucleação primária na presença de fluxo. E a partir desse modelo, concluíram que a taxa de nucleação é maior na presença de fluxo. Já que observaram que a entropia é maior no polímero fundido sem orientação, e que a diferença na energia livre entre fundidos orientados e sem orientação com suas superfícies cristalinas é decorrente da diferença entre suas entropias.

Guo *et al.* [54] desenvolveram um modelo que se baseia na diminuição da entropia do fundido quando o *stress* nas cadeias poliméricas causa sua

orientação, resultando no aumento da temperatura de fusão e no super-resfriamento. O modelo prevê que a aplicação da tensão de cisalhamento não apenas aumenta a taxa de cristalização, mas também amplia a faixa de temperatura de cristalização. A temperatura correspondente à maior taxa de cristalização muda para temperaturas mais altas com o aumento da tensão de cisalhamento. Quando em baixas tensões de cisalhamento os níveis de energia impostos às cadeias poliméricas são insuficientes para orientá-las. O efeito da tensão de cisalhamento só levará à orientação das cadeias quando uma tensão crítica for ultrapassada.

O estudo feito por Farah e Bretas [55] também é importante para o entendimento do assunto, e ele se baseia em medidas reológicas para estudar a cristalização induzida por fluxo em um iPP. A Figura 2.4.4.(a) mostra que o tempo de indução para o início da cristalização induzida pelo fluxo (t_i) diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, porém é possível também observar que com o aumento da temperatura, a uma taxa de cisalhamento constante, os valores de t_i aumentam. Já na Figura 2.4.4.(b) observa-se que para um PP existem quatro regiões distintas de tensão de cisalhamento (τ), que são independentes da temperatura aplicada: (1) - região constante ou levemente decrescente com o tempo (ocorre em tempos de cisalhamento baixos); (2) - o início da cristalização (nucleação) leva ao aumento de τ (ocorre em tempos de cisalhamento médios); (3) - como o processo de cristalização é exotérmico, τ diminui novamente (ocorre em tempos de cisalhamento altos); (4) - com o aumento do crescimento dos cristais, τ aumenta rapidamente (ainda em tempos altos e com mais material sólido presente). A Figura 2.8.(b) mostra o comportamento específico para o PP, para outros polímeros haverá diferenças nessa curva. Os autores assumiram que o início da região (2) está associado ao t_i .

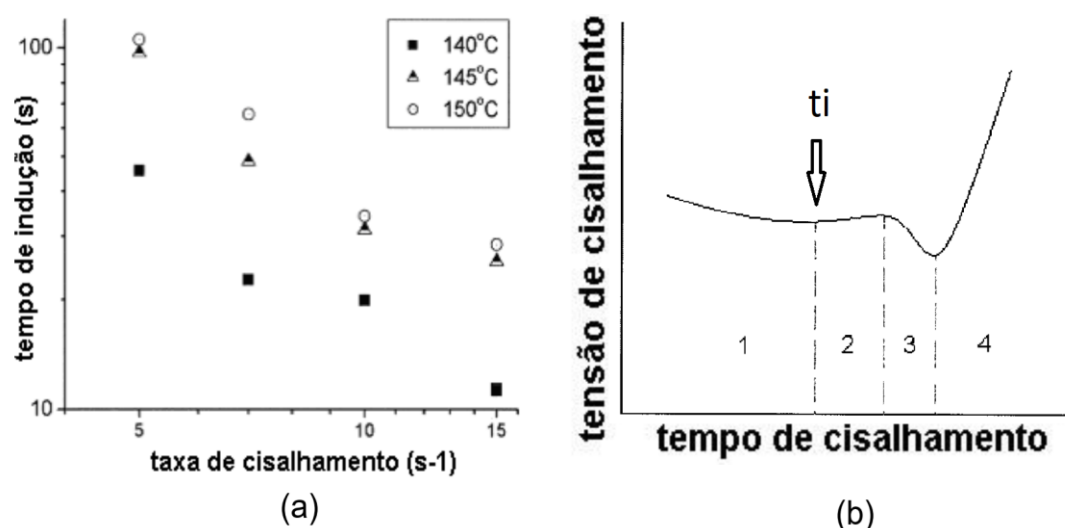


Figura 2.4.4 – (a) Tempo de indução da cristalização induzida por fluxo em função da taxa de cisalhamento e (b) regiões obtidas nos ensaios [55].

Liu *et al.* [56] desenvolveram um estudo sobre a cristalização induzida por fluxo do polipropileno isotático (iPP) e observaram que mesmo em baixas taxas de cisalhamento a estrutura do tipo *shish-kebab* é observada. Já o PLA tem um comportamento diferente quando sua cristalização é induzida por cisalhamento, isso ocorre, pois suas cadeias são curtas e semirrígidas e sofrem um relaxamento rápido indesejado após o cisalhamento [57; 58]. Assim, a estrutura *shish-kebab* não é facilmente formada e raramente foi relatada na literatura, a menos que sejam adotados métodos com intensos fluxos de cisalhamento [57].

2.4.3 Nanopartículas e a cristalização

Em nanocompósitos, as nanopartículas podem afetar a cinética de cristalização de um polímero, podendo modificar tanto sua nucleação quanto seu crescimento de cristais. Esses efeitos dependem da forma, da composição química, da matriz polimérica envolvida e da dispersão e interações que essas partículas têm com o polímero. Assim, para agir como um eficiente agente nucleante, a carga auxilia no aumento da velocidade de nucleação e isto pode ocorrer devido à diminuição da entropia das cadeias e a promoção da queda da energia superficial para formação do núcleo crítico. Porém, as partículas também podem interferir com o crescimento dos cristais, pois em altas

concentrações têm a capacidade de atrapalhar os movimentos das macromoléculas funcionando como barreiras físicas. Como já dito, a matriz polimérica também pode alterar os efeitos causados pelas nanopartículas, quando uma matriz possui cinética de cristalização rápida e a concentração da carga é baixa há a tendência de um aumento na taxa global de cristalização, já o contrário tende a ocorrer com altas concentrações [6; 42; 59-64].

Vários estudos avaliaram a influência da inclusão de nanopartículas no comportamento de cristalização do PLA. Wu *et al.* [65] reportam uma investigação sistemática do efeito de sepiolita nanométrica como um eficiente agente de nucleação heterogênea do PLA. Em contraste com o PLA puro (PLA REVODE711 produzido pela Zhejiang Hisun Biomaterials, com teor de isômero D de 2%), a cristalinidade, a densidade de nucleação e taxa de crescimento dos cristais foram significativamente aumentadas na presença de 1,0% em massa de sepiolita, enquanto que o tempo de cristalização foi reduzido de 17,7 para 2,1 min na temperatura ideal de cristalização (110°C). Em condições não isotérmicas, dois picos pouco pronunciados de cristalização ainda foram observados, mesmo a uma taxa de resfriamento de 35 °C/min, o que implica que o papel nucleante da sepiolita na cristalização do PLA foi bastante eficaz. Certamente, a sepiolita mostrou excelente desempenho em acelerar as taxas gerais de nucleação e cristalização na matriz do PLA. Experimentos de cristalização isotérmica revelaram que o expoente de Avrami era tipicamente em torno de três, indicando que o mecanismo de nucleação e crescimento de cristais era bastante semelhante. Os resultados de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) revelaram que a estrutura cristalina das amostras de PLA era a forma mais comum (forma α), indicando que a incorporação da sepiolita na matriz de PLA não induziu à formação de uma nova modificação no cristal. Estruturas esferulíticas finas tridimensionais foram formadas a partir das amostras de PLA que foram cristalizadas a certa temperatura, com as lamelas em forma de ripas dispostas em direções radiais, observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) pelo método de ataque químico.

Cruz *et al.* [66] estudaram o efeito da sepiolita (1, 3 e 5% em massa) na cristalização do PLA (6 mol% de estereoisômero D) processados por *casting* e *melting*. Concluíram que na cristalização quiescente, as cadeias de polímeros com menor massa molar (*melting*) exigem menos tempo para formação de núcleos e subsequente crescimento de cristais. Além disso, com presença da sepiolita como carga há um aumento da densidade de núcleos e maior quantidade de esferulitos com menor tamanho, quando comparado com o PLA puro, indicando que a sepiolita age como um agente nucleante (maior quantidade de sepiolita leva a cristalização mais rápida). Finalmente, a sepiolita causou alterações na estrutura e morfologia do PLA, bem como no comportamento de cristalização. O processo de nucleação foi o heterogêneo e o crescimento de cristalitos de PLA ocorreram nas superfícies de sepiolita, formando domínios nanométricos cristalizados.

Kaygusuz *et al.* [67] avaliaram a influência da HNT no comportamento de cristalização do PLA (NaturePlast, PLI 003) sob diferentes condições e as análises foram conduzidas via DSC sob purga de nitrogênio. O primeiro conjunto de condições (cristalização isotérmica) indicou que, devido ao efeito heterogêneo da nucleação, a adição de HNT resultou em maior cristalinidade (aumento de até 40%) e menor tempo de cristalização (até duas vezes menores) em comparação ao PLA puro. Os valores do expoente Avrami n indicaram que não há influência de HNT no mecanismo de crescimento bidimensional dos esferulitos do PLA, enquanto a constante da taxa de Avrami do PLA aumentou mais de três vezes com a adição de 10% em massa de HNT. Já o segundo conjunto de condições (cristalização não-isotérmica) aponta que a ação heterogênea de nucleação do HNT é muito eficaz, levando ao aumento da cristalinidade em até 10 vezes. Além disso, o HNT mudou todos os parâmetros de temperatura para temperaturas mais altas, isto é, a cristalização não-isotérmica começou em temperaturas mais altas. Os nanotubos de HNT também aumentaram o valor do expoente Avrami modificado (modelo de Jeziorny), mostrando que o mecanismo de crescimento bidimensional de esferulitos de PLA se transformou em crescimento tridimensional. O tempo e as constantes de taxa de Avrami modificadas diminuiriam ligeiramente com a

adição de HNT, o que pode estar relacionado ao atraso na mobilidade conformacional das cadeias de PLA pelas ações de barreira física do HNT.

A influência de outras partículas na cristalização do PLA também foi avaliada. O talco é um agente de nucleação eficaz para o PLA e é comumente usado como referência para comparar a capacidade de nucleação de outros aditivos. Kolstad [68] verificou que a adição de 6,0% em massa de talco ao PLA resultou em um aumento da densidade de nucleação em 500 vezes e a $t_{1/2}$ do PLA diminuiu de 180s para 25s na temperatura de 110 °C. Já para Young *et al.* [69] a argila montmorillonita foi um outro agente de nucleação física investigado e este foi empregado com a matriz de PLA. Nesse estudo quantitativo, um aumento de 50% da taxa de cristalização foi relatado na presença de 4,0% em massa de montmorillonita organicamente modificada (OMMT) para um PLA com 1,1-1,7% de isômero D fornecido pela Unitika Co. Ltd., Japan. Comparado ao talco, a argila é um agente nucleante menos eficiente para o PLA, pois a redução da $t_{1/2}$ é moderada em condições isotérmicas e não é eficaz para altas taxas de resfriamento na cristalização não isotérmica [15; 70].

Recentemente, os nanotubos de carbono (CNT) foram investigados por Xu *et al.* [71] como agentes nucleantes para o PLA (neste estudo o material usado foi o PLLA 5051X produzido pela Cargill Dow). E o efeito nucleante de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) na cristalização de PLLA foi definido como muito baixo para MWCNT em concentrações muito baixas (até 0,08% em massa) e taxas de resfriamento altas (10 a 40 °C/min). Após o resfriamento, a temperatura do pico de cristalização foi deslocada para temperaturas mais altas, mas não permitiu um desenvolvimento significativo de cristalinidade a taxas de resfriamento de 10 °C/min e superiores. Portanto, parece que o CNT não desempenha um papel nucleante muito significativo na cristalização por fusão do PLA para altas taxas de resfriamentos [70]. Entretanto, para baixas taxas de resfriamento (5 e 2 °C/min) o MWCNT aumenta acentuadamente a cristalinidade do nanocompósito [71].

Portanto, a cristalização é afetada por diversos fatores como tempo, temperatura, orientação molecular, e a presença ou não de nanopartículas. O processamento e os fluxos nele envolvidos também são de imensa

importância, já que mesmo polímeros considerados com cristalização lenta podem se cristalizar na presença de cargas que atuam como agentes nucleantes e/ou quando são submetidos a condições de processamento sob efeito de fluxo e baixas taxas de resfriamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos que foram utilizados durante este projeto de mestrado. A metodologia consistiu na produção e caracterização dos filamentos de nanocompósitos de PLA/HNT.

3.1 Fluxograma

O fluxograma da Figura 3.1.1 apresenta as etapas do projeto de modo simplificado.

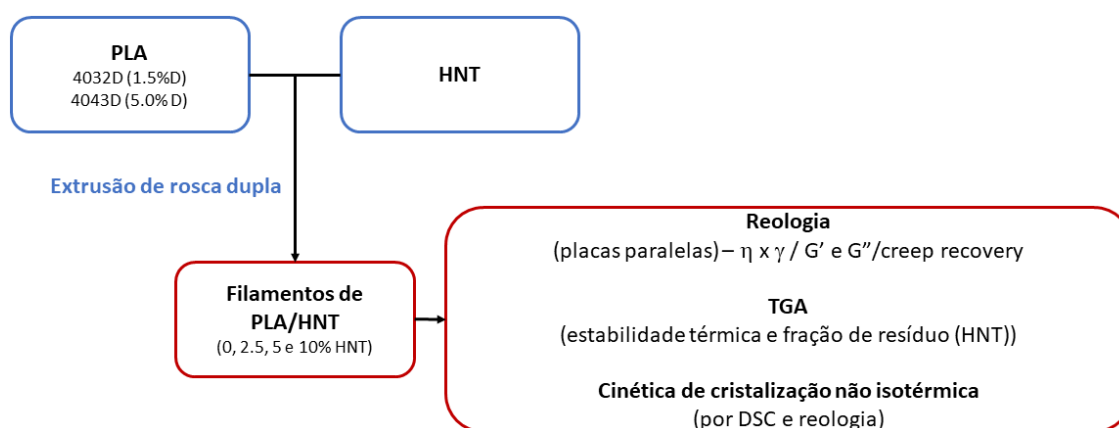


Figura 3.1.1 – Fluxograma de atividades.

3.2 Materiais

3.2.1 Poli (ácido láctico)

Dois grades de PLA comercial, com diferentes teores de isômero D foram utilizados: o Ingeo Biopolymer 4032D (1,5% de estereoisômero D do PLA) e o 4043D (5% de estereoisômero D do PLA), produzidos pela NatureWorks. Segundo o fabricante, a resina 4043D é utilizada para uso geral, apresentando massa específica de $1,24 \text{ g/cm}^3$ (ASTM D792), índice de fluidez de 6 g/10min ($210 \text{ °C}/2,16 \text{ kg}$), faixa de fusão entre 145 e 160 °C e temperatura de transição vítrea entre 55 e 60 °C . Já a resina 4032D é indicada para a produção de filmes biorientados com alta resistência ao calor, apresentando massa específica de $1,24 \text{ g/cm}^3$ (ASTM D792), índice de fluidez de 7 g/10min ($210 \text{ °C}/2,16 \text{ kg}$), faixa de fusão entre 155 e 170 °C . Ao longo desse trabalho os dois PLAs serão referenciados apenas por 4032D e 4043D.

3.2.2 Haloisita

Nanotubos de haloisita (HNT), especificação Dragonite-XR, extraída pela Applied Minerals Inc., foram utilizados para a produção dos nanocompósitos. Segundo o fabricante, o material apresenta área superficial de 64,66 m²/g, diâmetro interno médio de 15 nm, diâmetro externo médio de 50 nm e comprimento médio de 1,75 µm. Sua capacidade de troca de cátions (CEC) é de 8 meq/100g, apresentando uma densidade de 2,52 g/cm³.

3.3 Métodos

3.3.1 Obtenção dos filamentos de pla/hnt

Os filamentos foram produzidos por extrusão usando dois grades de PLA (4032 D e 4043 D) e quatro concentrações diferentes de HNT (0; 2,5; 5 e 10%) para cada *grade* de PLA, assim formando oito tipos de filamentos diferentes. A extrusora usada é de dupla rosca, modelo MP19, da B&P Process Equipment Systems. As condições de processamento foram adequadas visando à obtenção de filamentos homogêneos com diâmetro médio de 1,75 mm.

O perfil de temperatura utilizado para o grade de PLA 4043D (puro e todos seus compósitos com diferentes porcentagens de HNT) e para o grade 4032D (puro e seu compósito com 2,5% em massa de HNT) foi de 155°C na zona de alimentação, 165 a 170°C na zona de plastificação, 175°C na zona de dosagem, e de 175°C na matriz, com rotação de 60 rpm, torque de 50% (o torque no vazio antes de acrescentar o material era de 15%), e a velocidade de alimentação foi de aproximadamente 1 Kg/h. Já o perfil de temperatura para o grade de PLA 4032D com 5 e 10% em massa de HNT precisou ser ajustado para 155°C na zona de alimentação, 165 a 170°C na zona de plastificação, 170°C na zona de dosagem, e de 167°C na matriz (essa mudança foi realizada para manter a estabilidade do diâmetro do filamento extrudado, e o possível motivo é a variação da viscosidade causada pela degradação do material ou por algum efeito de orientação causado pela haloisita que poderia facilitar o fluxo), com rotação de 60 rpm, torque de 50% e a velocidade de alimentação

aproximadamente 1 Kg/h. O resfriamento dos filamentos ao sair da extrusora foi feito em água.

3.3.2 Caracterização dos filamentos de PLA/HNT

Os filamentos foram caracterizados quanto aos seus comportamentos térmico, reológico e de cinética de cristalização.

3.3.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica do PLA e de seus nanocompósitos (além de verificar a influência da HNT nessas análises). O equipamento usado foi o modelo Q50 da TA Instruments. Os ensaios ocorreram em atmosfera inerte (N_2), em taxa de aquecimento constante ($20^\circ C/min$), da temperatura ambiente até $800^\circ C$. Os dados experimentais foram analisados com o software TA Universal Analysis 2000 (TA Instruments). Os materiais foram colocados na estufa antes do ensaio.

3.3.2.2 Propriedades reológicas

A influência da presença e do teor de HNT no comportamento reológico dos nanocompósitos foi avaliada por reometria de placas paralelas. Os comportamentos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento (regime permanente), módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência (regime oscilatório entre 0,02 e 500 rad/s) e de fluência/recuperação elástica (regime transiente) foram obtidos em um reômetro de tensão controlada ARG2, da TA Instruments, utilizando geometria de placas paralelas, diâmetro das placas de 25 mm, gap de 1 mm, temperatura $200^\circ C$ e atmosfera inerte de N_2 .

O ensaio de fluência (*creep*) foi realizado com uma tensão de cisalhamento constante (1000 Pa) num período de tempo de 2 minutos e o de recuperação elástica (*recovery*) foi feito logo ao fim do *creep* com a repentina mudança de tensão para 0 Pa, de forma a se avaliar a recuperação elástica

devido ao reemaranhamento do polímero fundido durante o período de tempo de 2 min. Em ambos os experimentos, monitorou-se a variação da deformação (*strain*) em função do tempo de ensaio. A deformação recuperável (γ_r) pode ser obtida pela equação (3.1) a seguir.

$$\gamma_r = [\gamma^{\text{total}} - \gamma^{\text{final}} / \gamma^{\text{final}}] \times 100 \quad (3.1)$$

Antes dos ensaios as amostras foram secas em estufa a 60 °C por mais de 12h para se evitar a degradação do PLA.

3.3.2.3 Cinética de cristalização

A influência da HNT na cinética de cristalização quiescente não isotérmica do PLA foi analisada pela técnica de DSC, enquanto que a cinética de cristalização não isotérmica induzida por fluxo cisalhante foi avaliada por reometria de placas paralelas.

3.3.2.3.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A cinética de cristalização foi analisada por DSC utilizando-se um equipamento da TA Instruments, modelo Q2000. Os materiais (secos) foram submetidos a quatro taxas de resfriamento (Φ) diferentes: 1, 3, 5 e 10°C/min, adotando-se o seguinte procedimento experimental: (1) aquecimento de 20°C até 200°C a 10°C/min e permanência nesta temperatura por 5 minutos; (2) resfriamento de 200°C até 20°C a determinada taxa de resfriamento Φ ; (3) permanência a 20°C por 5 minutos para equilibrar a temperatura e (4) aquecimento de 20 até 200°C a 10°C/min.

A partir das etapas de resfriamento das análises não-isotérmicas, foram obtidos os seguintes parâmetros: cristalinidade relativa em função da temperatura, $X_r(T)$; temperatura na qual se inicia a cristalização, T_c^{on} ; temperatura do pico da cristalização, T_c^p ; temperatura na qual a cristalinidade relativa foi de 50%, $T_{1/2}$; e o calor de cristalização, ΔH_c , obtido pela integração completa do pico de cristalização dividida pela massa da amostra. A

cristalinidade relativa em função da temperatura, $X_r(T)$, foi calculada por meio da razão entre a integral da área sob o pico exotérmico em determinada temperatura “T” (ΔH_T) e a integral da área total sob o pico exotérmico (ΔH_0), de acordo com a equação (3.2):

$$\%X_r(T) = \left[\frac{\int_0^T \frac{dH_c}{dT} dT}{\int_0^\infty \frac{dH_c}{dT} dT} \right] \times 100 = \left[\frac{\Delta H_T}{\Delta H_0} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

Onde: o numerador é o calor gerado em uma determinada temperatura “T” e o denominador é o calor total obtido durante a cristalização completa.

A temperatura de cristalização durante o resfriamento pode ser convertida no tempo de cristalização de acordo com a equação (3.3):

$$t = \frac{(T_0 - T)}{\phi} \quad (3.3)$$

Onde: T é a temperatura no tempo t, T_0 é a temperatura inicial e ϕ é a taxa de resfriamento. A transformação de T para t pode ser feita quando uma taxa de resfriamento constante é utilizada.

O grau de cristalinidade das amostras foi obtido pela equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(1 - \phi) \cdot \Delta H_f^0} \times 100\% \quad (3.4)$$

Onde: ΔH_f é entalpia de fusão da amostra, ΔH_c é entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento, ΔH_f^0 é a entalpia de fusão de equilíbrio (o valor teórico para PLA 100% cristalino é 93 J/g [72]) e ϕ é a fração mássica de HNT.

3.3.2.3.2 Reometria de placas paralelas

A cinética de cristalização não-isotérmica induzida por fluxo cisalhante foi avaliada em um reômetro AR-G2, da TA Instruments, utilizando o procedimento descrito por Farah e Bretas [55], em geometria de placas paralelas com diâmetro

de 25,0 mm e distância entre as placas de 1,0 mm. O material foi fundido a 200 °C e, após 3 min, foi submetido a um resfriamento a uma dada taxa constante (5 ou 10 °C/min), ao mesmo tempo em que uma taxa de cisalhamento (0,1 ou 1,0 s⁻¹) era aplicada. Monitorando-se a tensão em função da temperatura foi possível obter a temperatura de início de crescimento de estruturas cristalinas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica do PLA puro (em dois grades diferentes o 4032D e o 4043D) e seus compósitos com concentrações de 0; 2,5; 5 e 10% em massa de haloisita. A Figura 4.1.1 apresenta as curvas de TGA e de DTG do PLA puro e seus compósitos. E a Tabela 4.1 expõe as temperaturas de decomposição (apresentando a de início, pico e fim) e o resíduo de cada filamento.

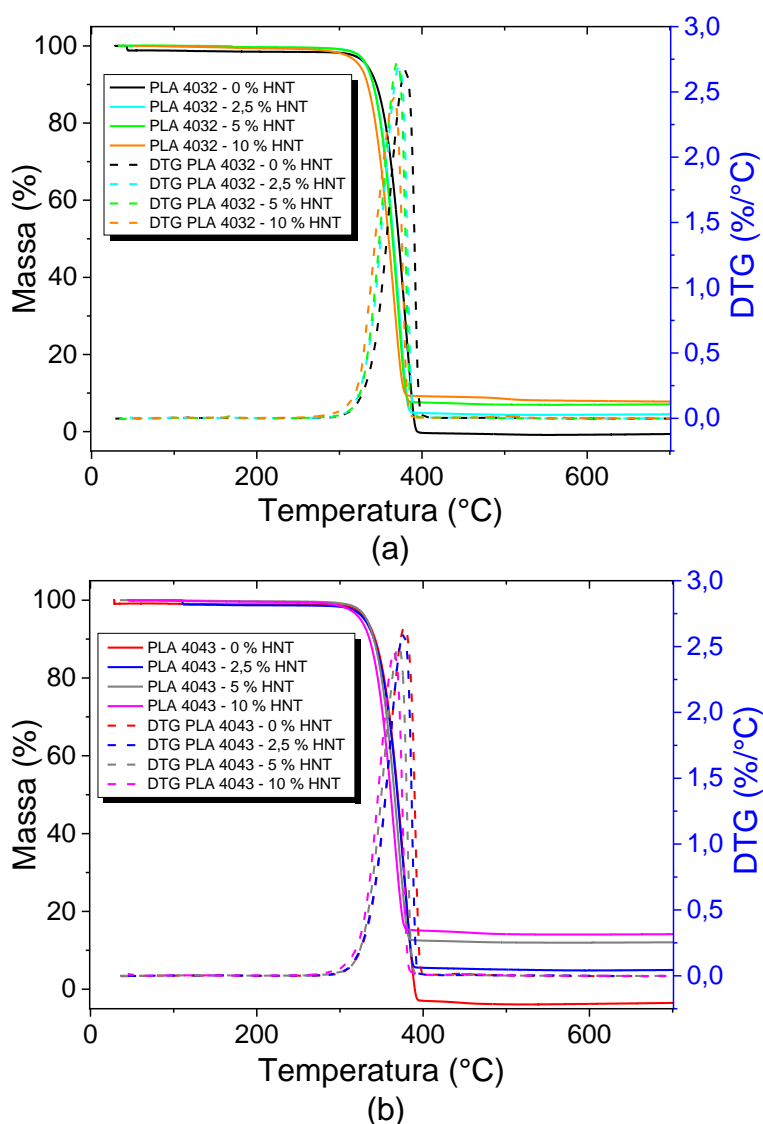


Figura 4.1.1 - Curvas TGA e DTG do PLA puro e seus compósitos com haloisita: (a) TGA e DTG do grade de PLA 4032D; (b) TGA e DTG do grade de PLA 4043D.

Tabela 4.1 - Temperaturas de decomposição, de máxima perda de massa e resíduo das amostras de PLA e seus compósitos.

| Amostra | Haloisita (%) | Temperatura de início de decomposição (°C) | Temperatura de pico de decomposição (°C) | Temperatura de final de decomposição (°C) | Resíduo (%) |
|------------------|---------------|--|--|---|-------------|
| PLA 4032 0%HNT | 0 | 292 | 380 | 400 | 0 |
| PLA 4032 2,5%HNT | 2,5 | 292 | 372 | 393 | 4,5 |
| PLA 4032 5%HNT | 5 | 292 | 370 | 393 | 7,1 |
| PLA 4032 10%HNT | 10 | 291 | 372 | 392 | 11,8 |
| PLA 4043 0%HNT | 0 | 281 | 378 | 400 | 0 |
| PLA 4043 2,5%HNT | 2,5 | 281 | 376 | 396 | 4,9 |
| PLA 4043 5%HNT | 5 | 281 | 371 | 392 | 8,2 |
| PLA 4043 10%HNT | 10 | 281 | 371 | 392 | 10,1 |

A degradação térmica do PLA (ocorre em $T \geq T_m$) é atribuída principalmente à cisão aleatória da cadeia principal e às reações de despolimerização que liberam monômeros como produto final (*unzipping*). A reação de degradação aleatória envolve hidrólise por traços de água, degradação termo-oxidativa, eliminação cis (*cis-elimination*) e reações de transesterificação inter e intramolecular. Acima de 200 °C, o PLA pode se degradar por meio de troca de éster inter e intramolecular, eliminação cis, reações radicais, reações não radicais (que todas as quebras e novas ligações são feitas em uma única etapa), resultando na formação de CO, CO₂, acetaldeído e metilceteno. Diferentes estudos apontam que a degradação térmica do PLA é uma reação *backbiting* de troca de éster não radical envolvendo os grupos –OH do final das cadeias [106-107]. Dependendo do ponto onde a reação ocorre (ver Figura 4.1.2), o produto pode ser uma molécula de lactídeo (reação 1a), um anel oligomérico (reação 1b) ou acetaldeído (também conhecido por etanal) e monóxido de carbono (reação 1c). Em temperaturas acima de 270 °C, ocorre no PLA, uma ruptura homolítica (quebra de uma ligação química formando-se radical, já que cada átomo participante fica com um elétron do par). Espera-se que a formação de acetaldeído aumente com a elevação da temperatura do processo, já que isso

levaria ao aumento da taxa das reações de degradação. Quase todos os grupos ativos dos fins de cadeia, catalisadores residuais, monômeros residuais e outras impurezas aumentam a degradação térmica do PLA [73-79].

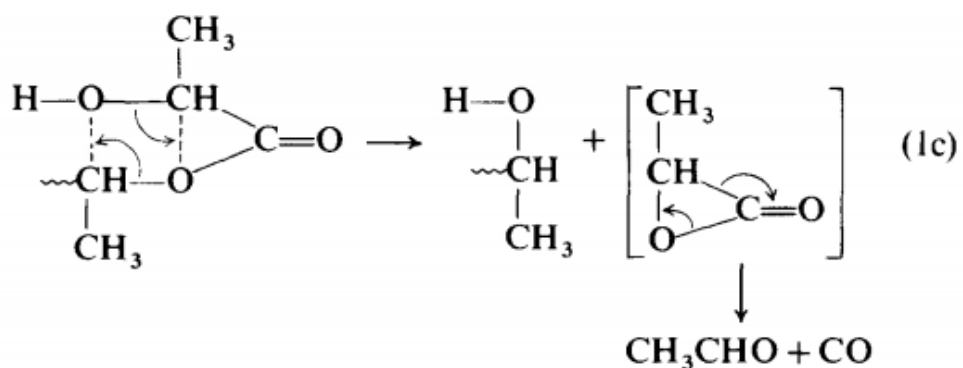
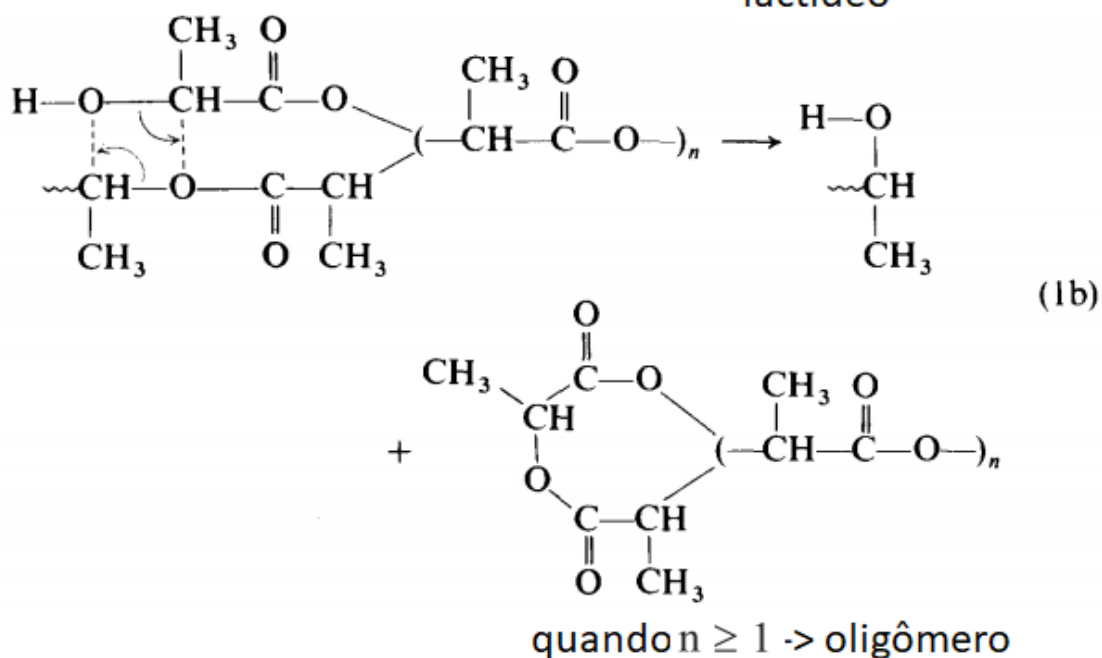
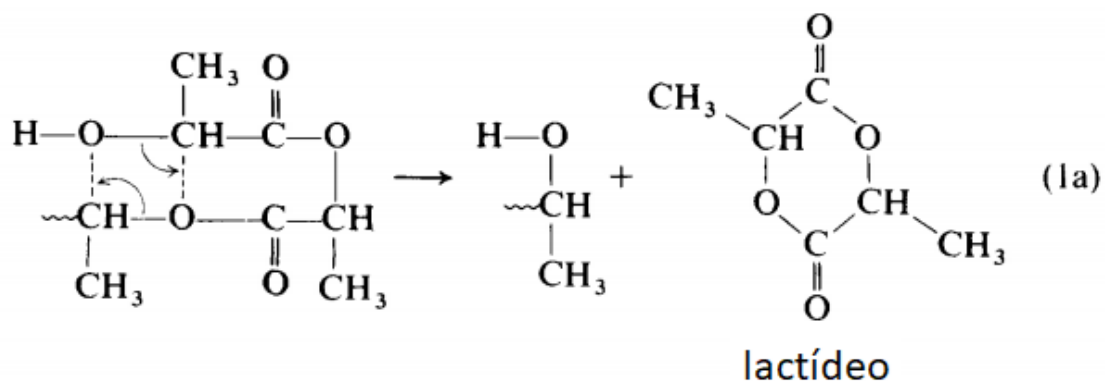


Figura 4.1.2 - Esquema para a degradação térmica de PLA [76].

Os nanocompósitos de PLA com HNT tiveram temperaturas de início, pico e final de decomposição menores que as dos PLAs puros, com variação entre 1 e 8 °C. No caso da temperatura de início da decomposição todas as amostras do mesmo *grade* tiveram valores praticamente iguais. Já as outras duas temperaturas de decomposição (pico e final) tiveram pequenas quedas com o acréscimo de HNT (a diminuição de temperatura variou de 2 a 8 °C). Embora as quedas de temperatura tenham sido pequenas, isso pode indicar, segundo a literatura, à degradação do PLA na matriz (influenciado pela HNT). Também pode indicar que a presença da HNT nesses nanocompósitos pode agir de diversos modos atuando como um acelerador de decomposição da matriz em altas temperaturas. Uma outra alternativa apontada seria que a superfície da HNT apresenta sítios de ácidos de Bronsted (Al-OH e Si-OH) que possuem ação catalítica na pirólise do PLA [16; 73-79].

Há também a possibilidade dessa redução nas temperaturas ser causada pela liberação de vapor de água presente na haloisita (tanto a água estrutural ou adsorvida na superfície podem contribuir para o aumento da degradação das ligações de ésteres). Os principais eventos da termogravimetria da haloisita, presentes na Figura 4.1.3, se concentram em: (1) entre 50 e 150°C, ocorre à liberação da água adsorvida na superfície e o início da diminuição gradual da água entre as camadas interlamelares da haloisita (2,0% de redução na massa); (2) entre 100 e 400°C, há a liberação total da água estrutural (água interlamelar) e impurezas orgânicas (4,0% de diminuição da massa); (3) entre 400 e 600°C, ocorre a desidroxilação dos grupos AlOH e SiOH (11,7% de perda de massa); e (4) entre 885 a 1000°C haveria a formação de novas fases, porém o TGA acima não chegou a esses valores [80; 81]. A água pode afetar a degradação do PLA, pois esse sofre hidrólise química (sem precisar de ação de enzimas, só com a presença da água) o que quebra as ligações do éster. A hidrólise começa na fase amorfa e forma fragmentos solúveis em água com baixa massa molar, depois continua para a fase cristalina intensificando a perda de massa molar e também levando a diminuição das propriedades mecânicas [16; 73-79]. Porém a atuação da água adsorvida nesses compósitos teve sua contribuição muito atenuada, já que não

foi observado perda de massa entre 50 e 150 °C nas curvas da Figura 4.1.1. Isso pode ser atribuído ao fato de a HNT ter sido deixada em estufa antes do uso (a 100 °C) e depois dos nanocompósitos extrudados, eles foram mantidos em sala com controle de umidade.

A literatura ainda aponta outra opção para explicar a tendência na queda da estabilidade térmica mostrada na Tabela 4.1, à explicação é que a HNT pode ter diminuído a energia de ativação para as reações de termodegradação [82-84].

A análise da Figura 4.1.1 e os dados acima apresentados permitem apontar que possivelmente a temperatura de início da decomposição não foi afetada pela HNT, porém o pico e o final de decomposição foram isso pode ter ocorrido pela liberação da água estrutural da HNT.

Ao analisar os resíduos é possível observar que o PLA puro sofre completa decomposição acima de 500 °C, não apresentando nenhum resíduo ao final do ensaio a 750 °C. Desta forma, a fração de resíduo observada nos compósitos deve-se à presença da HNT que não sofre decomposição completa na faixa de T estudada. Assim, a homogeneidade da dispersão de haloisita pelo filamento extrudado, foi garantida pela extrusão ser realizada em extrusora de dupla rosca com todas as precauções necessárias [84-86]. A curva de TGA para a haloisita pura está a seguir na Figura 4.1.3 para a verificação de possíveis eventos de perda de massa.

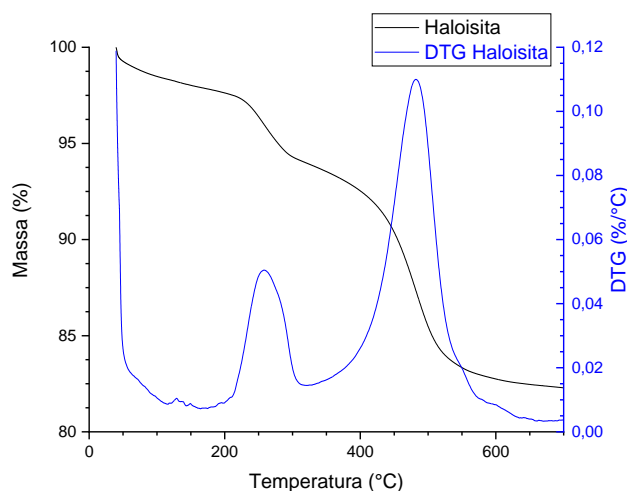


Figura 4.1.3 – Curvas TGA e DTG da HNT pura.

Liu *et al.* [86] pesquisaram o efeito nas propriedades térmicas de cargas inorgânicas (talco e HNT) no PLA. Ao estudarem a análise de TGA chegaram à conclusão que a temperatura inicial de decomposição diminuiu após a adição de carga inorgânica. Isso foi justificado pelos autores, graças ao decréscimo da massa molar durante a mistura do PLA e a carga no processamento (ambas as cargas tiveram boa dispersão).

Wu *et al.* [82] estudaram as propriedades térmicas do compósito de PLA com HNT, e concluíram que houve queda na estabilidade térmica (na análise por TGA) com o acréscimo de HNT (e a maior redução ocorreu com a maior porcentagem de haloisita que foi de 7%). Essa diminuição nas temperaturas de decomposição também ocorreu com compósitos de PLA com argila, e nesse caso, a argila atuava como um acelerador de decomposição em temperaturas mais altas. Porém, a razão específica para a diminuição da estabilidade térmica ainda não está clara. Para os nanocompósitos de PLA/HNT, acreditam que a diminuição da estabilidade térmica ocorreu graças à liberação de vapor de água da HNT (o que é observado na região entre 50 e 300 °C na análise TGA de HNT pura empregada no estudo de Wu), a liberação dessa água da superfície e do interior da haloisita pode contribuir para acelerar a decomposição da ligação éster do PLA.

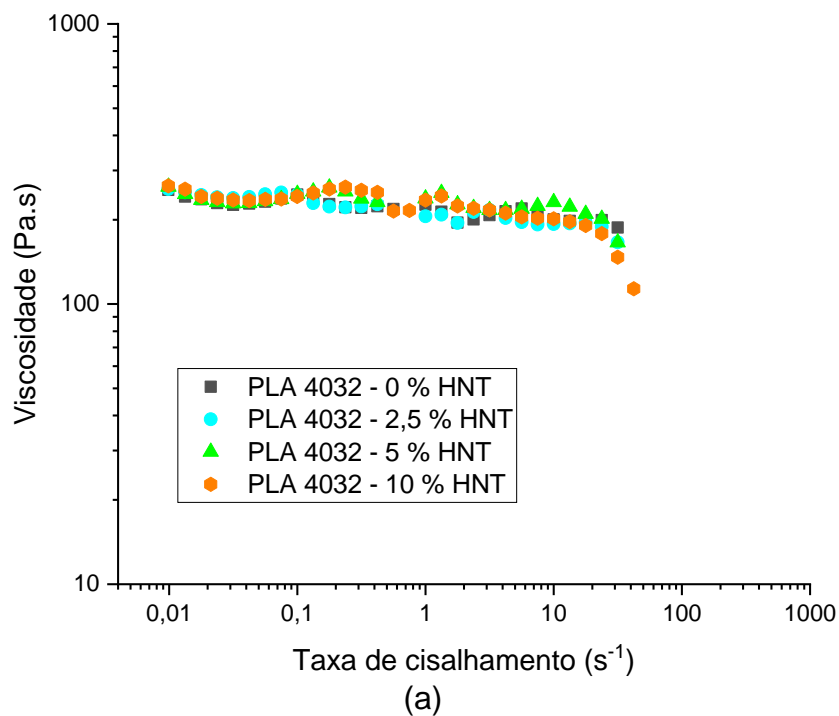
Kim *et al.* [85] também pesquisaram sobre os compósitos de PLA e HNT, mas justificaram a queda da estabilidade térmica na análise por TGA pela presença, na superfície da HNT, de sítios de ácidos de Bronsted (Al-OH e Si-OH) que possuem ação catalítica na pirólise do PLA.

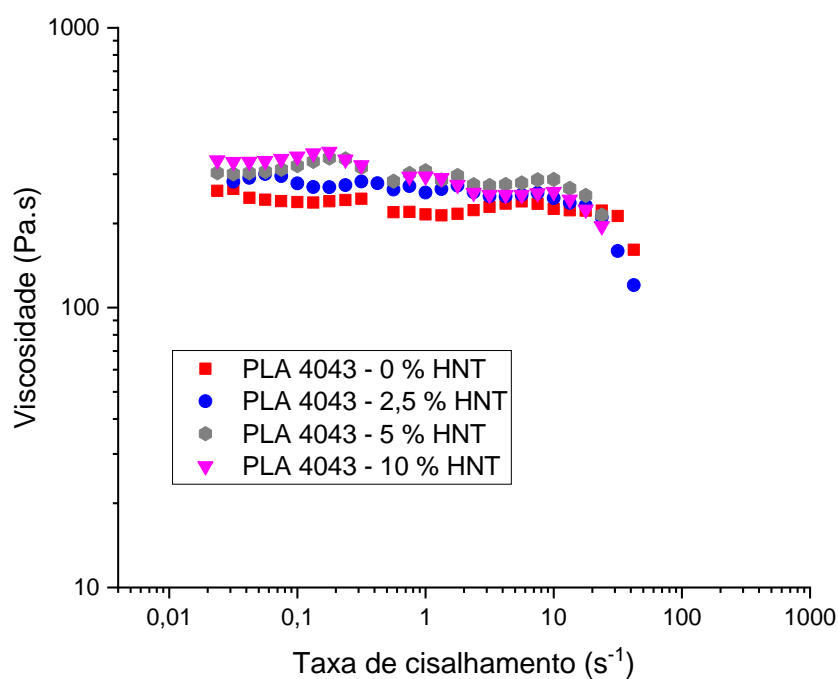
4.2 Propriedades reológicas

As caracterizações reológicas foram realizadas para os diferentes filamentos de PLA, que podem ter mudança de grade (4032D e 4043D) e diferentes porcentagens em massa de HNT (0; 2,5; 5 e 10% em massa). As curvas das análises e os resultados estão apresentados nas seções a seguir.

4.2.1 Regime permanente

Os ensaios para a caracterização reológica em regime permanente foram realizados em reômetro de placas paralelas, e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.2.1. De acordo com os dados obtidos, o modelo da Lei das Potências ($\eta = m\dot{\gamma}^{(n-1)}$, onde m é a consistência e n é o índice da Lei das Potências) pode ser aplicado, e na Tabela 4.2 o seu índice é exposto.





(b)

Figura 4.2.1 - Curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento dos filamentos de PLA e seus nanocompósitos com HNT a temperaturas de 200 °C: (a) PLA 4032D e compósitos; (b) PLA 4043D e seus nanocompósitos.

Tabela 4.2 – Valores do índice da Lei das Potências (n).

| Amostra | HNT (%m) | n |
|----------|----------|------|
| PLA 4032 | 0 | 0,96 |
| PLA 4032 | 2,5 | 0,95 |
| PLA 4032 | 5 | 0,95 |
| PLA 4032 | 10 | 0,94 |
| PLA 4043 | 0 | 0,95 |
| PLA 4043 | 2,5 | 0,94 |
| PLA 4043 | 5 | 0,93 |
| PLA 4043 | 10 | 0,91 |

Foi observado que os comportamentos de todas as amostras (os dois grades de PLA e todos os compósitos) são praticamente Newtonianos (indicados pelos valores de n, mostrados na tabela acima, que estão muito próximos a um), tendo um platô formado para todos os testes na Figura 4.2.1.

A presença de HNT, como também indicado na análise de TGA da seção 4.1, pode levar a uma possível degradação do PLA, o que causaria a diminuição da massa molar do polímero e a redução da viscosidade (já que a viscosidade é relacionada à massa molar pela equação $\eta_0 = kM_{n,w}^\alpha$, onde k é uma constante dependente de temperatura e da estrutura química do polímero, e α valendo 3,4 para a maioria dos polímeros). Além da degradação, a orientação da HNT na direção do fluxo facilitada pelo seu formato tubular pode ajudar o escoamento das moléculas do PLA em seu entorno, o que também levaria a diminuição da viscosidade. Porém esse efeito não foi visualizado no ensaio, podendo a queda da viscosidade ter sido contrabalanceada pelo ancoramento entre as macromoléculas e os nanotubos o que levaria a uma restrição de fluxo das cadeias poliméricas [87; 88]. Assim, os resultados dos PLAs puros são muito similares aos observados para os nanocompósitos.

4.2.2 Regime oscilatório

Os ensaios reológicos em regime oscilatório foram feitos para avaliar a influência da HNT e suas diferentes porcentagens mássicas no comportamento viscoelástico do PLA, pela medição dos módulos de armazenamento elástico (G') e de perda ou dissipação viscosa (G''). A Figura 4.2.2 apresenta as curvas de G' e G'' (em função da frequência angular) separadas para as amostras dos dois grades de PLA e seus nanocompósitos de HNT, já a Figura 4.2.3 mostra as curvas de G' e G'' juntas, assim permitindo uma comparação não somente entre as amostras, mas entre os módulos de cada amostra também. Os ensaios foram realizados na temperatura de 200 °C e frequência angular (ω) entre 0,02 e 500 rad/s.

Todas as amostras apresentaram comportamento típico de termoplásticos fundidos na zona terminal, com módulos de perda maiores que os módulos de armazenamento elástico ($G'' > G'$) em baixas frequências de oscilação. O grau de dispersão da HNT está relacionado ao comportamento viscoelástico dos compósitos, e os módulos e inclinações das curvas na região de baixas frequências de G' e G'' (zona terminal) podem ser utilizados para avaliar essa dispersão e a formação de possíveis estruturas percoladas [89].

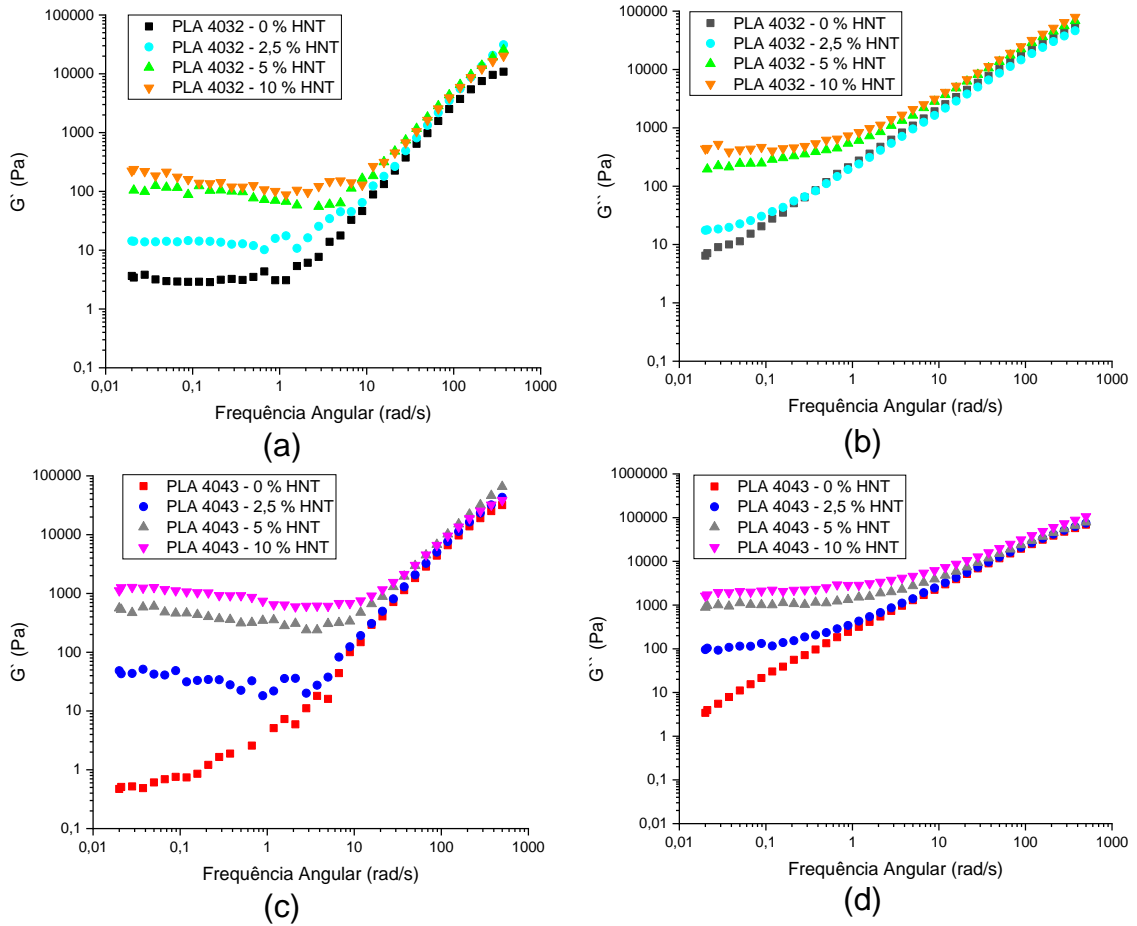


Figura 4.2.2 - Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') versus frequência angular dos filamentos de PLA e seus compósitos a temperatura de 200°C: (a) G' do PLA 4032D e seus compósitos; (b) G'' do PLA 4032D e seus compósitos; (c) G' do PLA 4043D e seus compósitos; (d) G'' do PLA 4043D e seus compósitos.

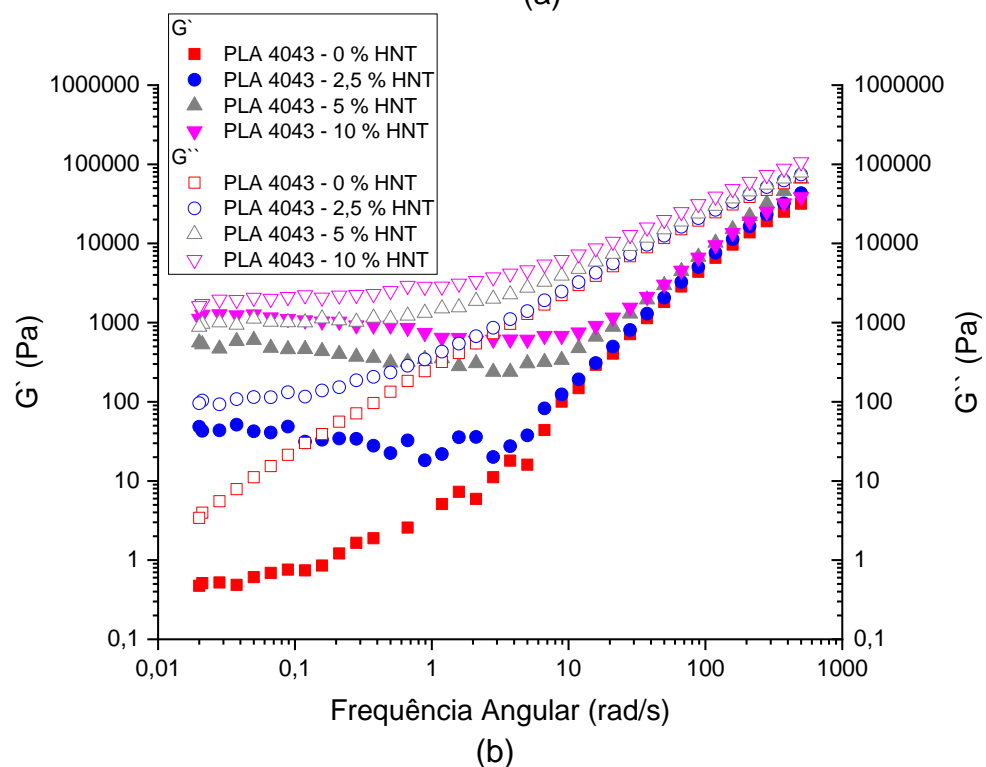
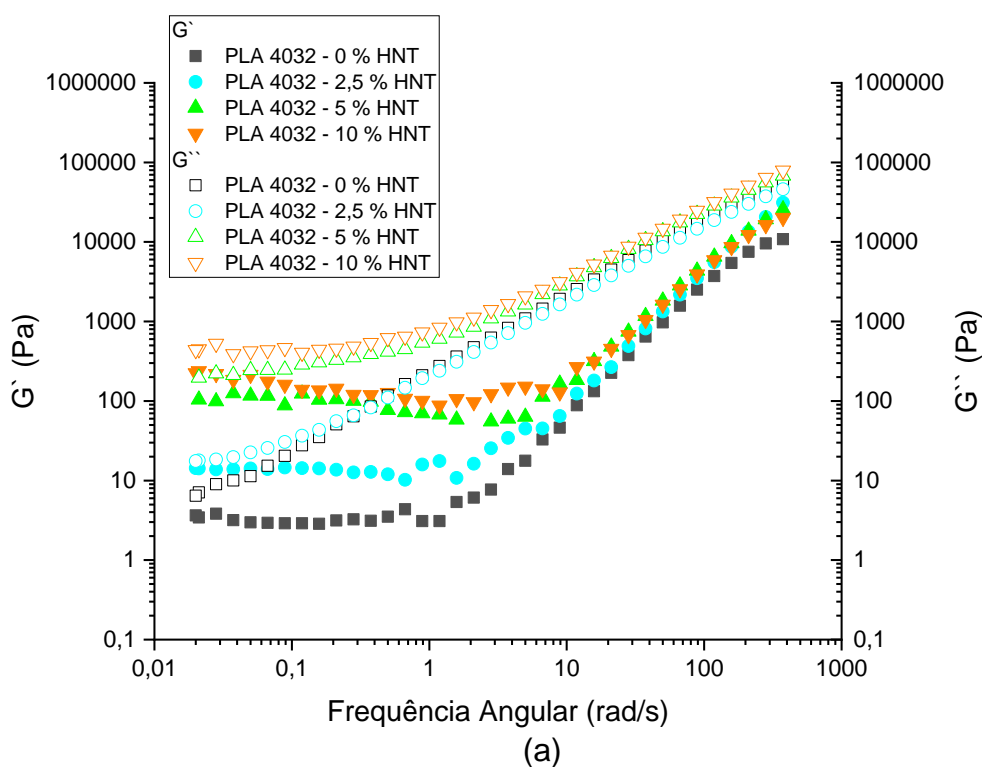


Figura 4.2.3 - Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') juntos no mesmo gráfico versus frequência angular dos filamentos de PLA e seus compósitos a temperatura de 200°C: (a) G' e G'' do PLA 4032D e seus compósitos; (b) G' e G'' do PLA 4043D e seus compósitos.

O cálculo da fração mássica crítica para a percolação pode ser feito através da Figura 4.2.4 produzida por Zheng *et al.* [91] que relaciona a razão de aspecto (L/D) com a fração volumétrica crítica para percolação ($\phi_{c,v}$) e $\phi_{c,v}$ pode ser convertido para fração mássica pelo uso da relação entre as densidades da HNT e do PLA. A razão de aspecto do fabricante da HNT usada nesse estudo é 35, e isso gera um $\phi_{c,v}$ aproximado de 0,02 que convertido em porcentagem mássica é 4%.

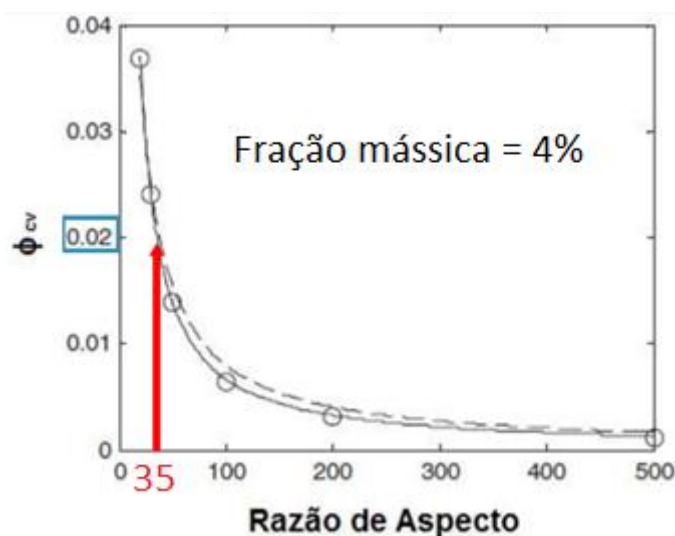


Figura 4.2.4 – Curva teórica para cálculo da fração volumétrica crítica para percolação em função da razão de aspecto das nanocargas com formato cilíndrico aleatoriamente orientadas (adaptado de [91]).

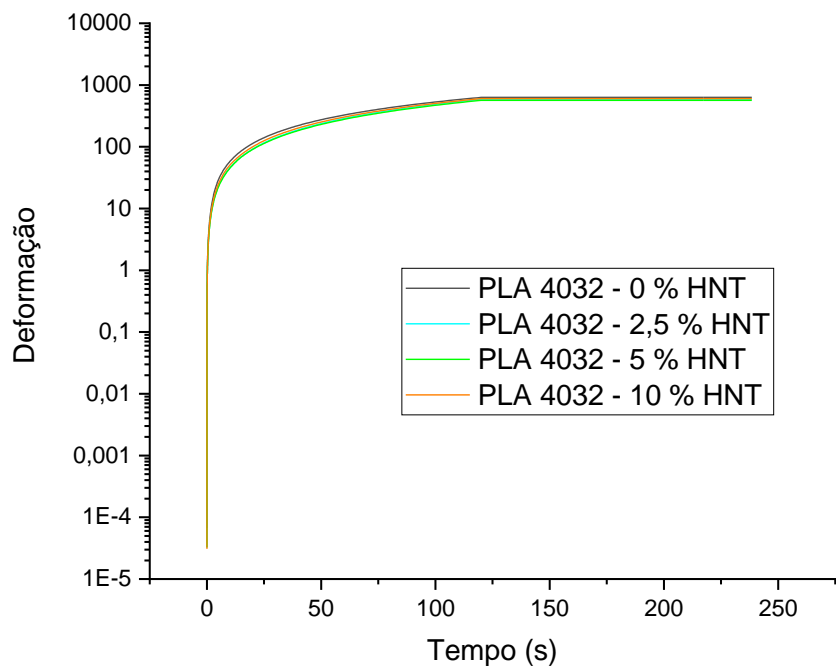
Os resultados mostrados na Figura 4.2.3 indicam que o comportamento de todas as amostras é semelhante ao de um líquido viscoso ($G'' > G'$) para toda a faixa de frequência angular. Zhao *et al.* [90] demonstraram que a criação de uma rede percolada em nanocompósitos pode ser visualizada reologicamente pela alteração do comportamento do nanocompósito, que passa a apresentar características similares a de um sólido (com $G' > G''$, e G' e $G'' \sim \omega^0$, na zona terminal, ou seja, em baixas frequências de oscilação). Portanto, não foram obtidos indícios de formação de redes percoladas para nenhum nanocompósito analisado. A HNT deveria formar rede percolada em porcentagens mássicas maiores que aproximadamente 4% (concentração mássica crítica para percolação), porém isso não ocorreu devido possivelmente

à quebra das nanopartículas durante a extrusão dos compósitos (diminuindo a L/D da nanocarga) ou pela baixa interação da HNT com a matriz de PLA levando a formação de aglomerados, o que torna a razão L/D efetiva menor do que a esperada teoricamente [90; 91].

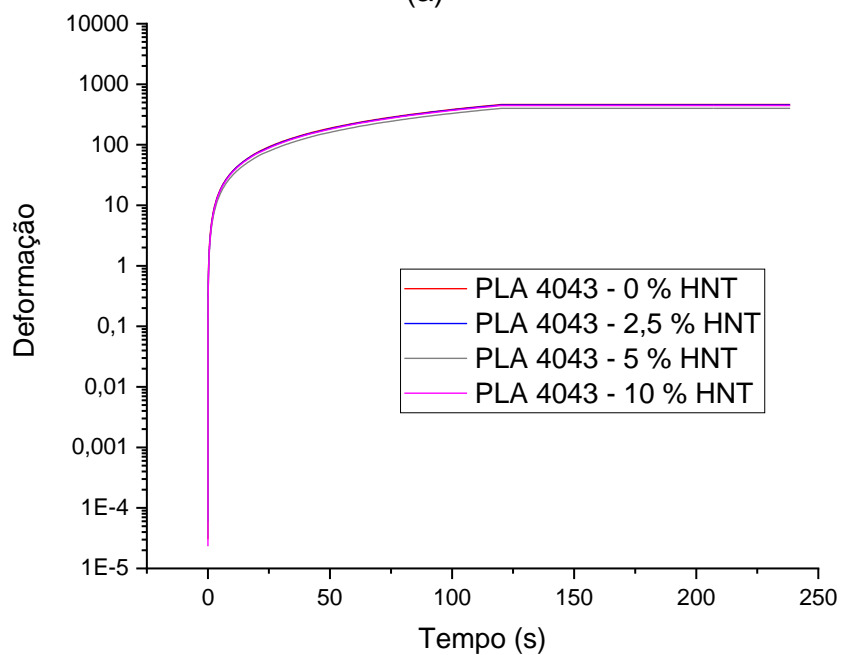
O aumento de porcentagem em massa da HNT gerou um aumento gradual dos valores de G' acima do PLA puro (tendo o nanocompósito com 10% em massa de HNT os maiores valores de G' em baixas ω), porém em ω maiores que 10 rad/s o G' de todas as amostras se aproximam, e a diferença de valores se torna bem menor que no começo do gráfico. Embora haja aumento de G' com acréscimo de HNT isso não alterou o comportamento predominantemente viscoso do PLA na zona terminal

4.2.3 Fluência e recuperação elástica

A avaliação do comportamento viscoelástico do PLA puro e seus nanocompósitos no estado fundido também foi realizada por ensaios de fluência (*creep*) e recuperação elástica (*recovery*). O material é mais elástico quanto menor for sua deformação em solitação constante durante determinado tempo, e também quanto maior for a recuperação desta deformação quando a solitação cessar. A Figura 4.2.5 apresenta as curvas obtidas desses ensaios para as diferentes amostras e a Tabela 4.3 apresenta os valores de deformação total (γ_{total}), final (γ_{final}) e recuperável (γ_r) para essas amostras calculados segundo a equação 3.1 (da seção 3.3.1.2.2).



(a)



(b)

Figura 4.2.5 - Curvas de fluência e recuperação elástica dos filamentos de PLA e seus compósitos realizados a temperatura 200°C: (a) PLA 4032D e compósitos; (b) PLA 4043D e compósitos.

A partir dos dados apresentados foi possível observar um comportamento predominantemente viscoso (alta deformação sob fluência e baixa deformação recuperável). O acréscimo de HNT não trouxe modificação

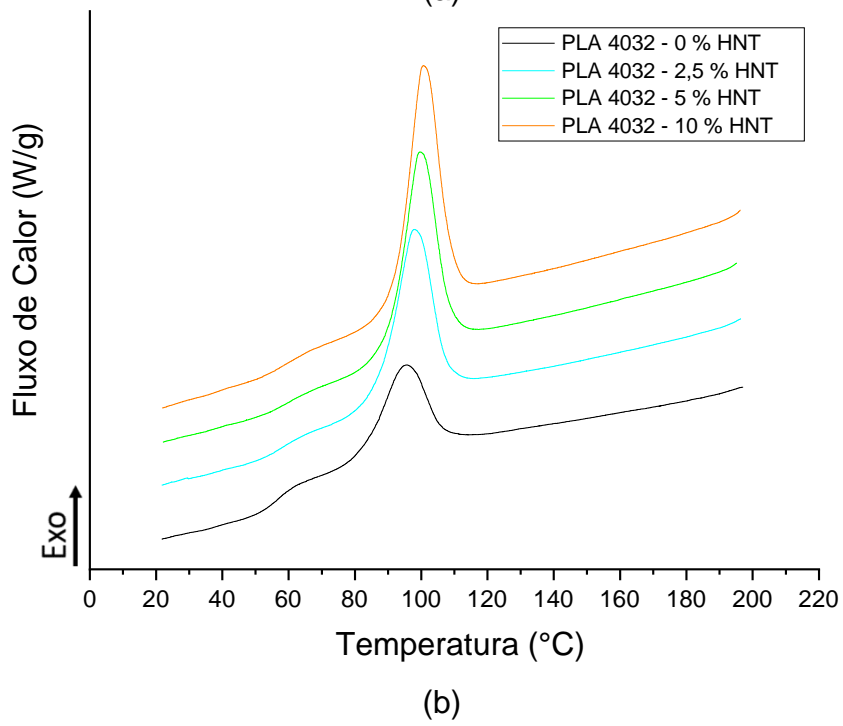
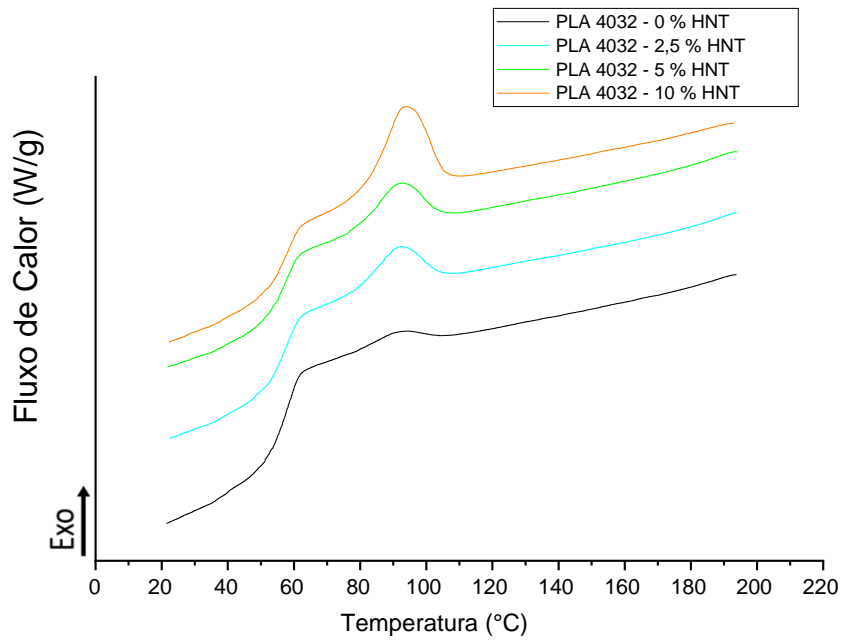
para a deformação recuperável que continuou a ser zero, mas diminuiu ligeiramente a deformação total (sob fluência) o que pode indicar que houve um maior comportamento elástico da matriz de PLA com a adição da carga HNT. O comportamento predominantemente viscoso foi observado nesses ensaios e nos anteriores, em regime oscilatório.

Tabela 4.3 - Deformação total (γ_{total}), final (γ_{final}) e recuperável (γ_r) dos filamentos de PLA seus compósitos a temperaturas de 200°C.

| Amostras | γ_{total} | γ_{final} | γ_r |
|-----------------------|------------------|------------------|------------|
| PLA 4032D - 0 % HNT | 631,25 | 631,25 | 0 |
| PLA 4032D - 2,5 % HNT | 589,03 | 589,03 | 0 |
| PLA 4032D - 5 % HNT | 566,46 | 566,46 | 0 |
| PLA 4032D - 10 % HNT | 604,21 | 604,21 | 0 |
| PLA 4043D - 0 % HNT | 462,85 | 462,85 | 0 |
| PLA 4043D - 2,5 % HNT | 455,05 | 455,05 | 0 |
| PLA 4043D - 5 % HNT | 399,06 | 399,06 | 0 |
| PLA 4043D - 10 % HNT | 444,97 | 444,97 | 0 |

4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As Figuras 4.3.1 e 4.3.2 apresentam as curvas de resfriamento do DSC para os PLAs puros (4032D e 4043D) e para seus compósitos (com 2,5; 5 e 10% de HNT). Já as Figuras 4.3.3 e 4.3.4 apresentam as curvas de DSC para o segundo aquecimento.



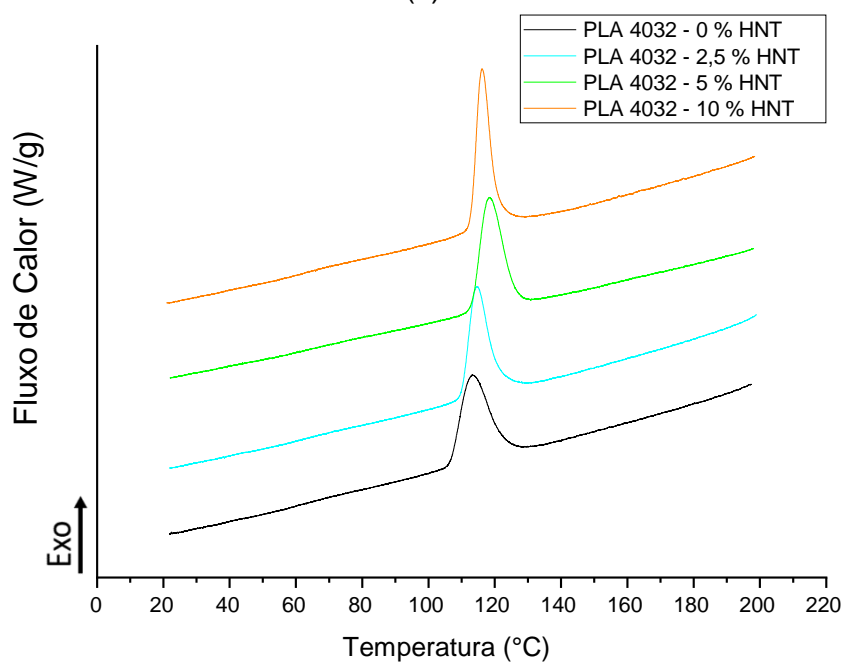
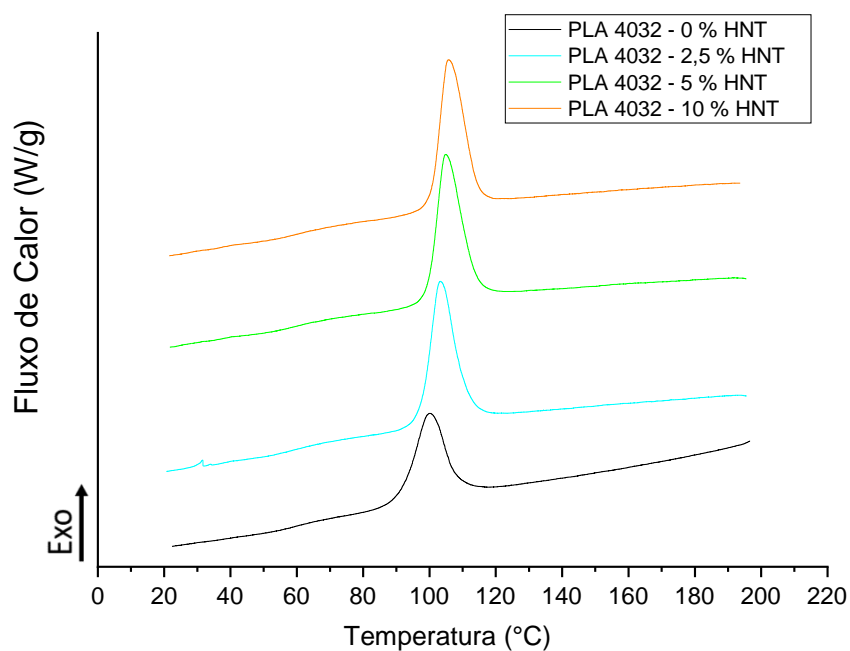
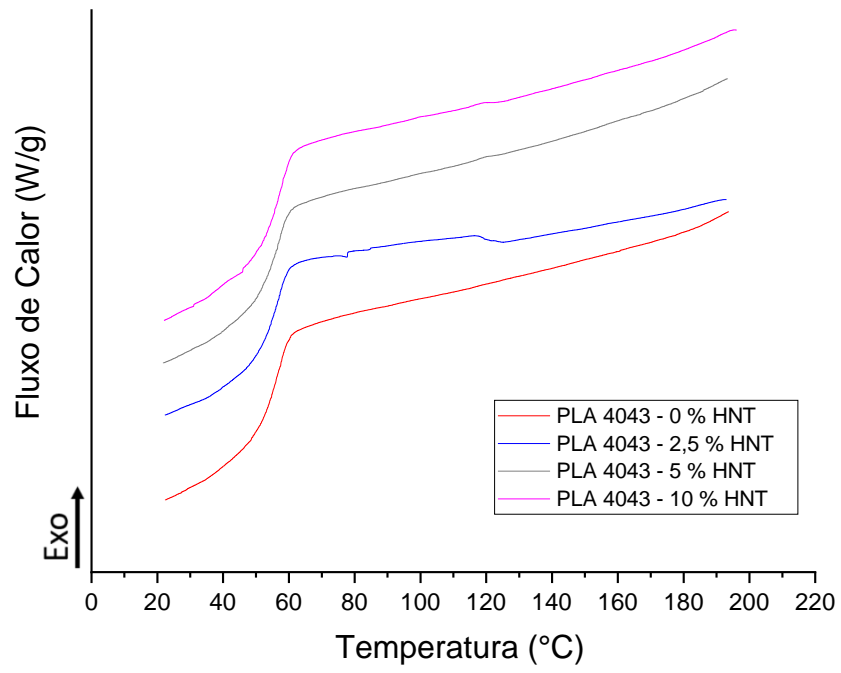
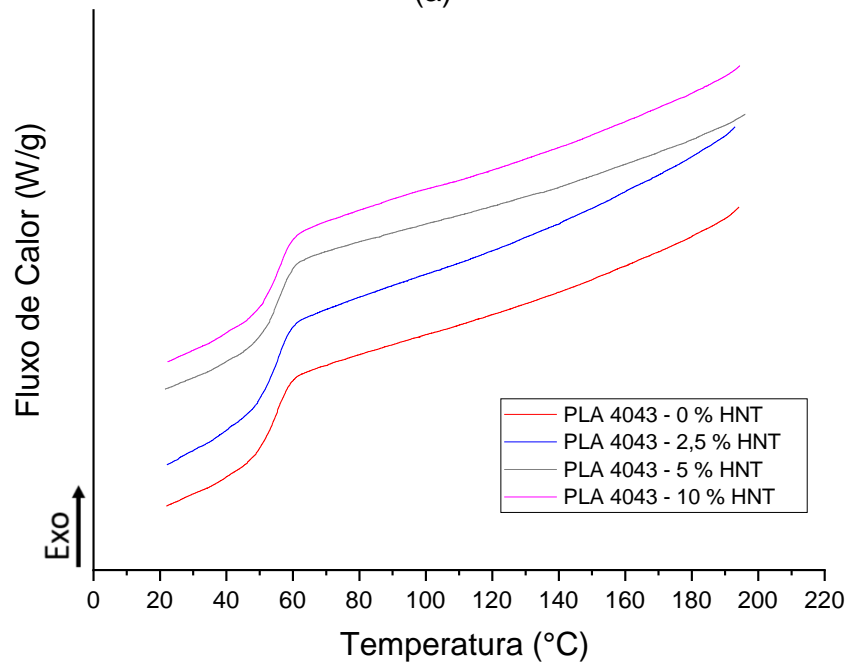


Figura 4.3.1 - Curvas de resfriamento do DSC para os filamentos de PLA 4032D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min; (c) Taxa de resfriamento 3°C/min; (d) Taxa de resfriamento 1°C/min.



(a)



(b)

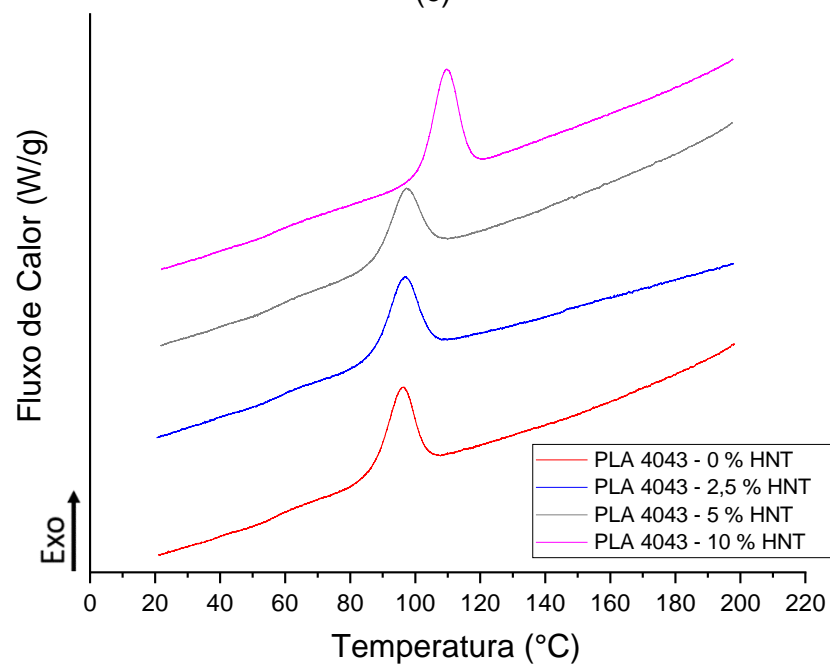
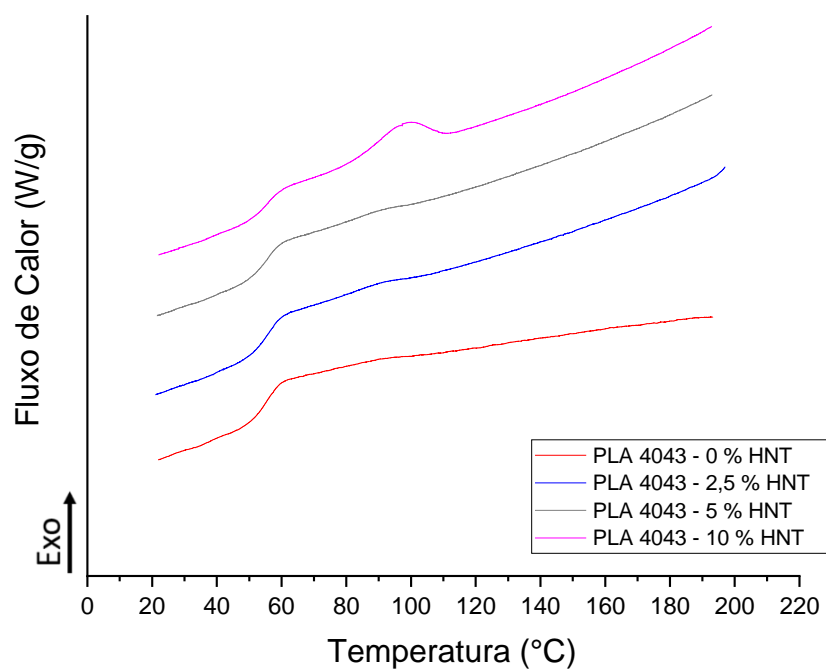
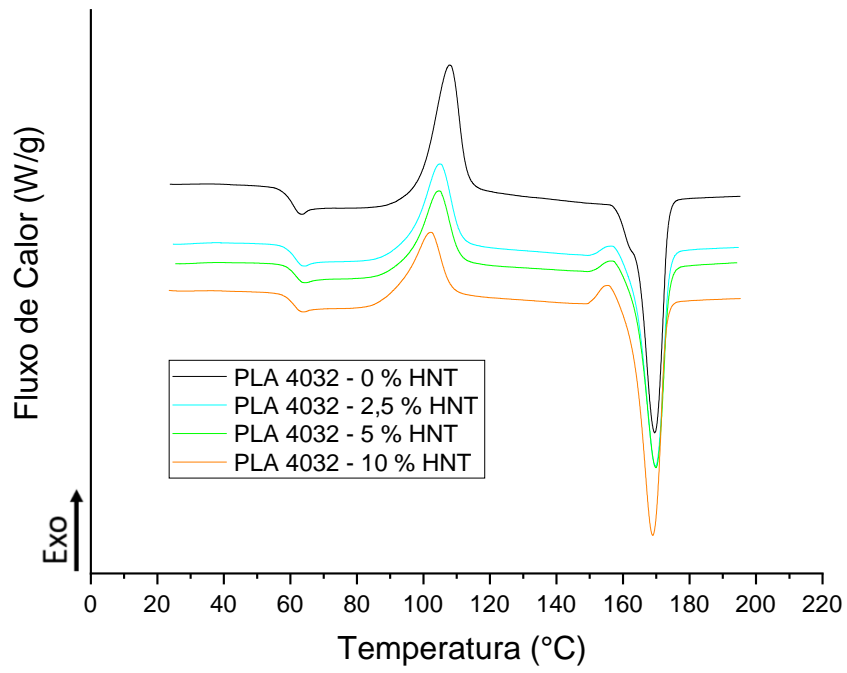
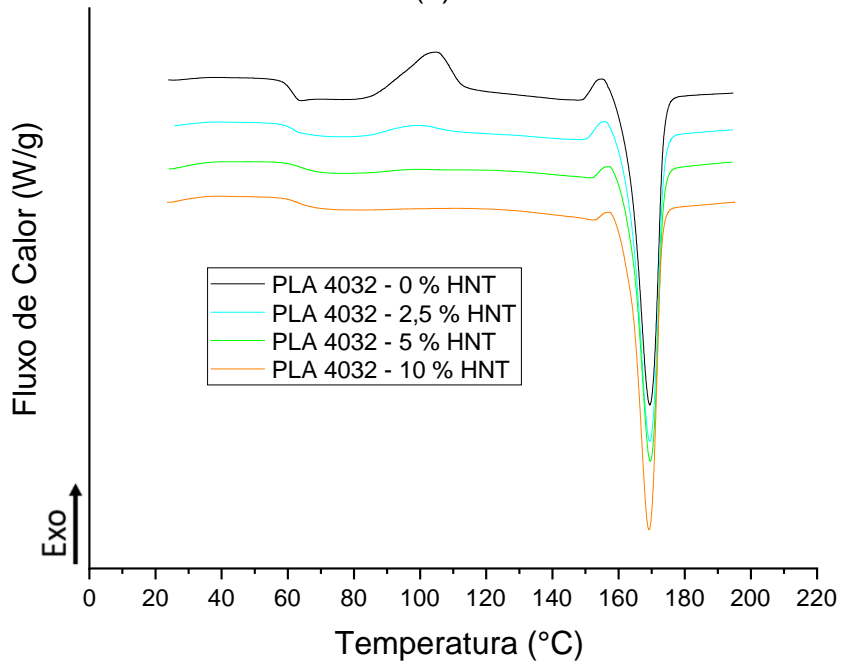


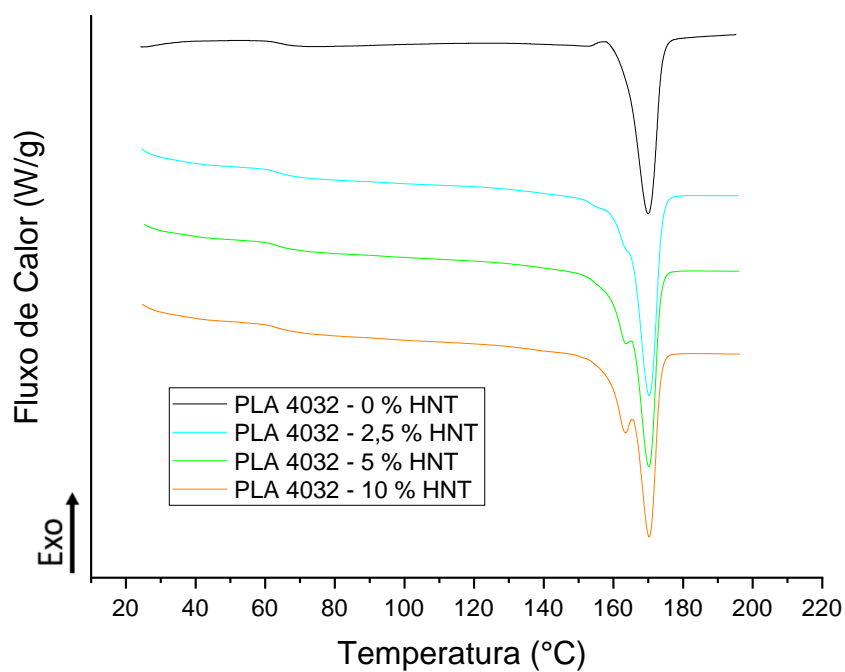
Figura 4.3.2 - Curvas de resfriamento do DSC para os filamentos de PLA 4043D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min; (c) Taxa de resfriamento 3°C/min; (d) Taxa de resfriamento 1°C/min.



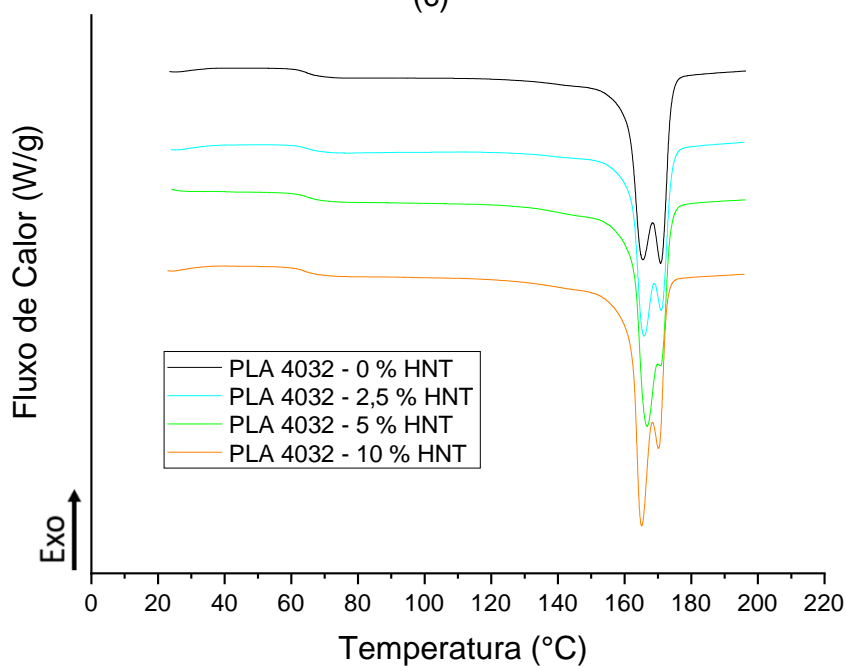
(a)



(b)

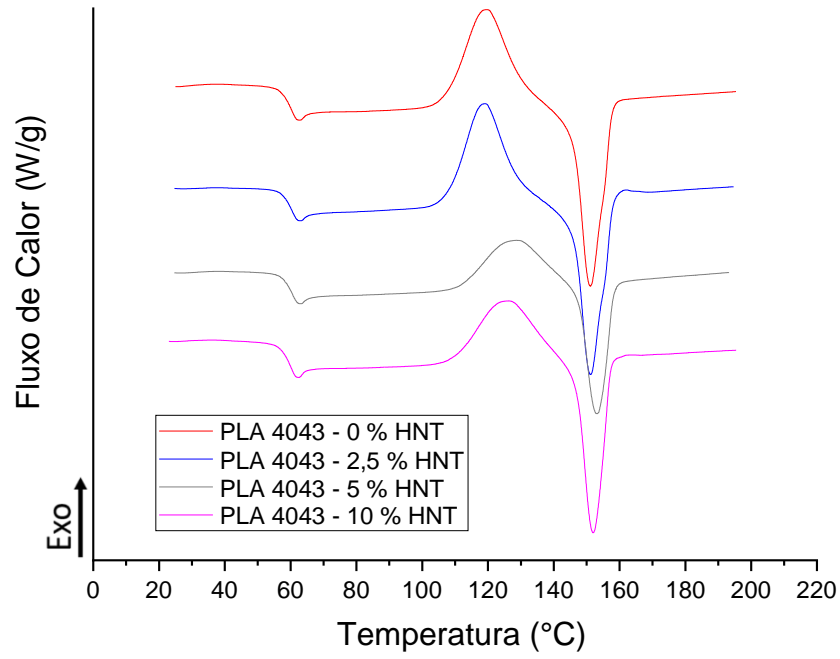


(c)

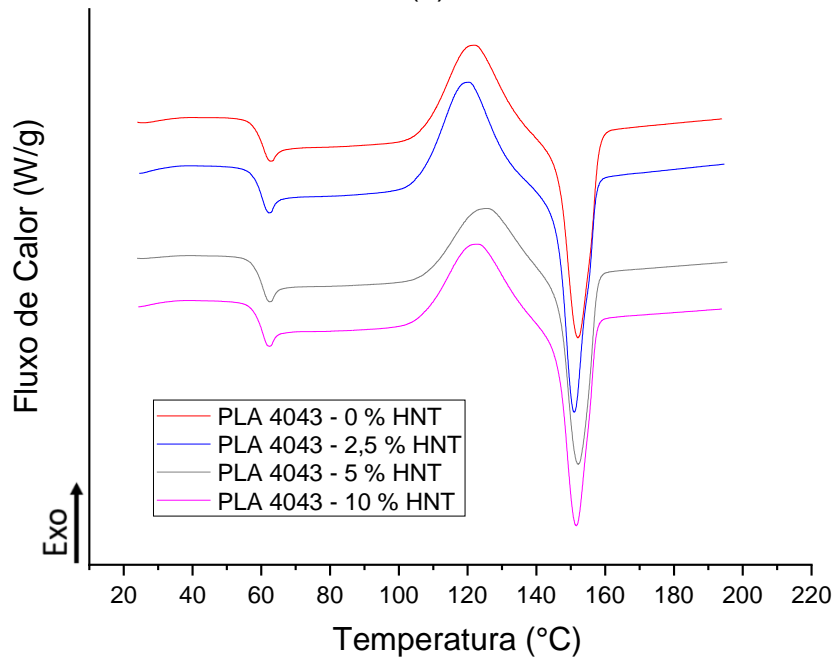


(d)

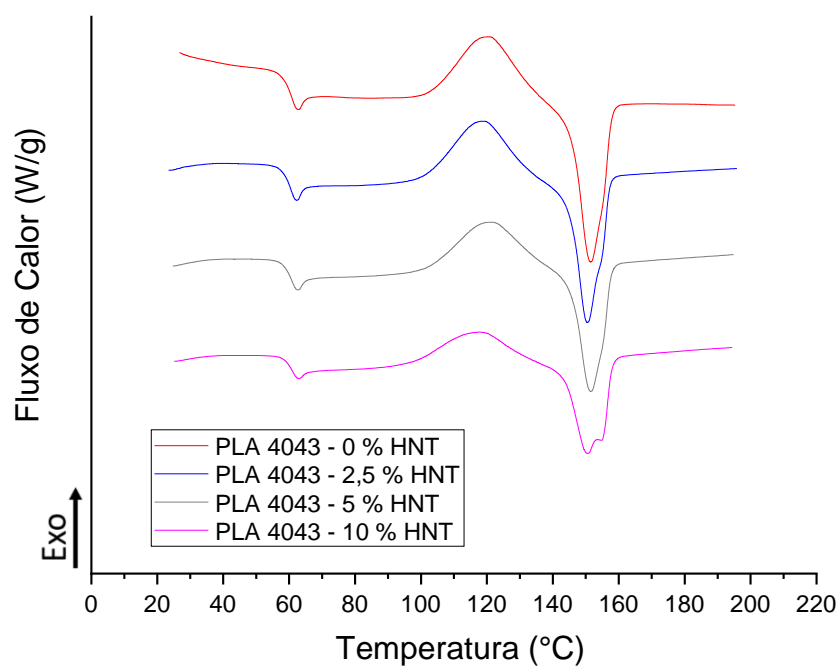
Figura 4.3.3 - Curvas do segundo aquecimento do DSC para os filamentos de PLA 4032D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min; (c) Taxa de resfriamento 3°C/min; (d) Taxa de resfriamento 1°C/min.



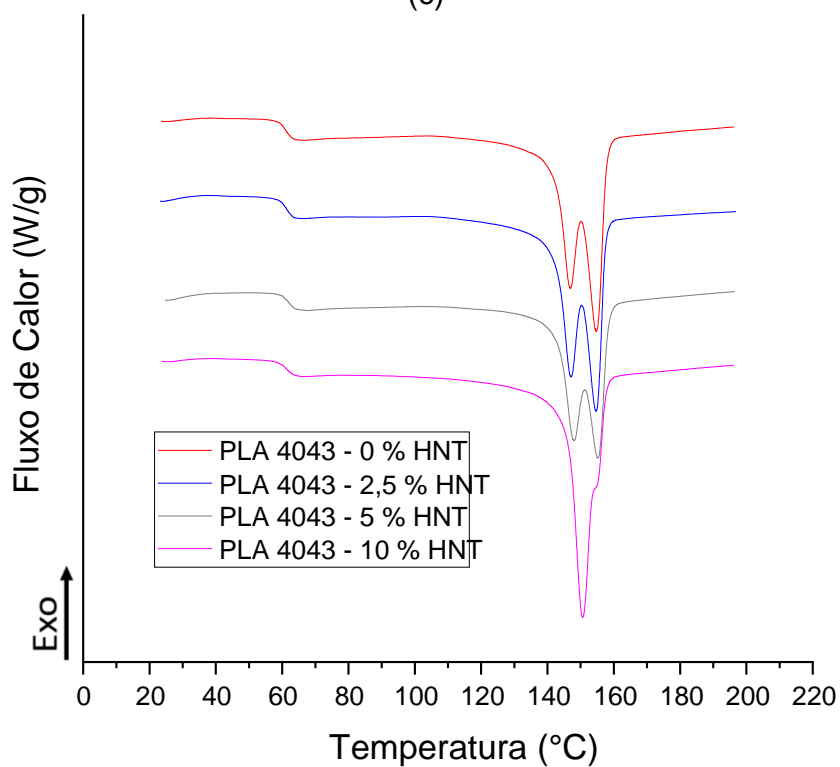
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.3.4 - Curvas do segundo aquecimento do DSC para os filamentos de PLA 4043D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min; (c) Taxa de resfriamento 3°C/min; (d) Taxa de resfriamento 1°C/min.

A Tabela 4.4 (com informações extraídas das Figuras 4.3.1 a 4.3.4) mostra os dados de temperaturas e entalpias de transições térmicas que puderam ser obtidos pelo DSC, tais como a temperatura na qual se inicia a cristalização (T_C^{ON}); temperatura do pico da cristalização (T_C^P); a entalpia de cristalização (ΔH_c), obtido pela integração completa do pico de cristalização dividida pela massa da amostra; as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização a frio (T_{CC}^P) e de fusão (T_m); a entalpia de cristalização a frio ocorrida durante o aquecimento (ΔH_{cc}); o grau de cristalinidade (X_c calculado pela equação (3.4) presente na seção 3.3.2.3.1) e o tempo para obtenção de 50% de cristalinidade relativa ($t_{1/2}$, as figuras e gráficos necessários para o cálculo desse tempo serão mostrados mais à frente na seção 4.2.1).

Tabela 4.4 - Parâmetros relevantes obtidos através do DSC das amostras de PLA e seus compósitos.

| Amostra | Resfriamento | | | | Segundo Aquecimento | | | | X_c (%) | $t_{1/2}$ (min) |
|------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------------|---------------------|--------------------|---------------|--------------------------|--------------|--------------------|
| | Φ (°C/min) | T_C^{ON} (°C) | T_C^P (°C) | ΔH_c (J/g) | T_g (°C) | T_{CC}^P (°C) | T_m (°C) | ΔH_{cc} (J/g) | | |
| PLA 4032 0%HNT | 1 | 122 | 113 | 34,17 | 64 | - | 165/171 | 0 | 43 | 18,00 |
| PLA 4032 2,5%HNT | 1 | 121 | 114 | 32,08 | 65 | - | 166/171 | 0 | 40 | 14,63 |
| PLA 4032 5%HNT | 1 | 126 | 118 | 34,86 | 65 | - | 167/171 | 0 | 46 | 13,54 |
| PLA 4032 10%HNT | 1 | 121 | 116 | 36,82 | 63 | - | 165/170 | 0 | 49 | 10,81 |
| PLA 4043 0%HNT | 1 | 103 | 96 | 19,63 | 61 | - | 147/155 | 0 | 32 | 15,06 |
| PLA 4043 2,5%HNT | 1 | 105 | 97 | 22,02 | 61 | - | 147/154 | 0 | 34 | 17,61 |
| PLA 4043 5%HNT | 1 | 106 | 97 | 22,83 | 61 | - | 148/155 | 0 | 30 | 16,87 |
| PLA 4043 10%HNT | 1 | 117 | 110 | 26,76 | 61 | - | 150 | 0 | 36 | 16,19 |
| PLA 4032 0%HNT | 3 | 108 | 100 | 21,82 | 65 | - | 170 | 0 | 31 | 7,48 |
| PLA 4032 2,5%HNT | 3 | 111 | 103 | 28,69 | 64 | - | 170 | 0 | 38 | 6,44 |
| PLA 4032 5%HNT | 3 | 113 | 104 | 29,48 | 63 | - | 164/170 | 0 | 43 | 7,16 |
| PLA 4032 10%HNT | 3 | 114 | 106 | 31,18 | 62 | - | 163/170 | 0 | 44 | 6,01 |
| PLA 4043 0%HNT | 3 | - | - | - | 61 | 120 | 151 | 25,71 | 4 | - |
| PLA 4043 2,5%HNT | 3 | - | - | - | 60 | 118 | 150 | 25,68 | 3 | - |
| PLA 4043 5%HNT | 3 | - | - | - | 60 | 121 | 151 | 23,58 | 0 | - |
| PLA 4043 10%HNT | 3 | 109 | 97 | 4,344 | 61 | 117 | 150/155 | 18,42 | 5 | 5,58 |
| PLA 4032 0%HNT | 5 | 105 | 95 | 11,26 | 61 | 104 | 169 | 16,45 | 27 | 5,12 |
| PLA 4032 2,5%HNT | 5 | 107 | 98 | 22,99 | 62 | - | 169 | 0 | 37 | 3,95 |
| PLA 4032 5%HNT | 5 | 108 | 99 | 25,65 | 63 | - | 169 | 0 | 40 | 4,56 |
| PLA 4032 10%HNT | 5 | 109 | 100 | 28,08 | 63 | - | 169 | 0 | 42 | 3,58 |
| PLA 4043 0%HNT | 5 | - | - | - | 61 | 121 | 152 | 23,07 | 3 | - |
| PLA 4043 2,5%HNT | 5 | - | - | - | 60 | 120 | 151 | 26,31 | 0 | - |

| | | | | | | | | | | |
|------------------|----|-----|----|------|----|-----|-----|-------|----|------|
| PLA 4043 5%HNT | 5 | - | - | - | 60 | 125 | 152 | 20,27 | 0 | - |
| PLA 4043 10%HNT | 5 | - | - | - | 60 | 122 | 151 | 22,79 | 0 | - |
| PLA 4032 0%HNT | 10 | 105 | 91 | 1,33 | 60 | 107 | 169 | 37,76 | 1 | 2,28 |
| PLA 4032 2,5%HNT | 10 | 104 | 92 | 3,35 | 62 | 105 | 170 | 29,64 | 7 | 2,12 |
| PLA 4032 5%HNT | 10 | 104 | 92 | 3,91 | 62 | 104 | 170 | 27,57 | 8 | 1,97 |
| PLA 4032 10%HNT | 10 | 105 | 93 | 6,77 | 61 | 102 | 169 | 25,43 | 18 | 1,75 |
| PLA 4043 0%HNT | 10 | - | - | - | 60 | 119 | 151 | 26,99 | 0 | - |
| PLA 4043 2,5%HNT | 10 | - | - | - | 60 | 118 | 151 | 26,99 | 0 | - |
| PLA 4043 5%HNT | 10 | - | - | - | 60 | 128 | 153 | 16,57 | 0 | - |
| PLA 4043 10%HNT | 10 | - | - | - | 60 | 126 | 152 | 22,63 | 0 | - |

Conforme já mencionado, foram usados dois *grades* de PLA produzidos pela NatureWorks, o 4032D com 1,5% de estereoisômero D e o 4043D com 5% de estereoisômero D. A presença de isômero D leva a diminuição da cristalinidade máxima e faz o processo de cristalização do PLA que já é considerado lento, se tornar ainda mais lento. Isso pode ser observado na análise das Figuras 4.3.1 a 4.3.4 e dos dados da Tabela 4.4: o PLA 4032D com menor porcentagem de D teve maior cristalinidade (X_c) quando comparado ao PLA 4043D, a diferença é de 43% para o 4032D contra 32% do PLA 4043D na taxa de resfriamento 1 °C/min. A tendência de maior X_c para o 4032D (quando comparado ao 4043D) é mantida também quando os nanocompósitos são comparados (a variação dos puros até 10% de HNT se mantém em aproximadamente 10% de X_c quando comparados os diferentes *grades* na taxa de 1°C/min), possivelmente pela menor porcentagem de isômero D, por exemplo, o PLA 4032D com 10% de HNT tem 49% de cristalinidade contra 36% do nanocompósito de mesma porcentagem de HNT do PLA 4043D [1].

Ainda pode-se comparar, na taxa de resfriamento de 10°C/min, o PLA 4032D puro (com 1% de X_c) com seus nanocompósitos (já que nessa taxa o 4043D não cristaliza no resfriamento) que podem chegar à cristalinidade (X_c) de até 18% (com 10% de HNT), o que indica a HNT como agente nucleante. Ao comparar os dados com diferentes taxas de resfriamento, nota-se que o comportamento é similar, com X_c aumentando com a diminuição da taxa de resfriamento e/ou com o aumento de porcentagem de HNT para o 4032D, já que o 4043D só conseguir cristalizar na taxa de resfriamento 1°C/min (nas taxas de 3, 5 e 10°C o 4043D possui valores de X_c perto de zero). O PLA

4043D com a adição de HNT não tem variação de X_c , isso quando comparadas às amostras puras e com carga, ainda pode indicar dificuldade de organização causada pelo isômero D [1]. A HNT além de poder agir como agente nucleante, ainda se mostra capaz de degradar o PLA como mostrado na análise de TGA (pequena diminuição da estabilidade térmica), o que pode levar diminuição da massa molar e a menor massa molar leva a maior cristalinidade [12].

Durante o resfriamento (Tabela 4.4 e Figuras 4.3.1 e 4.3.2) observou-se que o aumento da taxa de resfriamento levou a diminuição dos picos de cristalização (no PLA 4043D chegou a causar o desaparecimento dos picos). Houve também o deslocamento dos picos para a esquerda, para temperaturas menores, com o aumento da taxa de resfriamento. Os picos largos e pouco definidos, como todos os picos da taxa de 10 °C/min do PLA 4032D e seus compósitos e o único pico da taxa 3 °C/min para o PLA 4043D com 10% de HNT, indicam cadeias poliméricas com dificuldade para se cristalizar durante o resfriamento. O PLA 4043D se mostra mais difícil de cristalizar, precisando de menores taxas de resfriamento para suas cadeias se organizarem, porém há indícios de que a haloisita pode agir como agente nucleante (principalmente na taxa de 3 °C/min). Já o PLA 4032D, possuindo menor porcentagem de isômero D, conseguiu se cristalizar mais facilmente, e a presença de haloisita também parece ter atuado como agente nucleante em todas as taxas de resfriamento (com uma tendência de aumento do ΔH_c quanto maior a porcentagem de HNT).

Ainda no resfriamento, é possível perceber que o T_c^{ON} e T_c^P são deslocados para valores ligeiramente maiores com a diminuição da taxa de resfriamento (a variação é mais perceptível quando comparada a taxa de resfriamento de 1°C/min). Com o maior tempo disponibilizado por taxas de resfriamento mais baixas (o que permite que o resfriamento seja mais lento), as cadeias poliméricas podem relaxar e se rearranjarem na rede cristalina, em taxas mais altas não há tempo suficiente para esse processo se concretizar. Assim, em taxas de resfriamento menores as moléculas podem se difundir do fundido para superfície dos cristais em temperaturas maiores, já que possuem mais tempo para isso [43; 47]. Para os valores de ΔH_c é possível observar que

são mais próximos na taxa de 1 °C/min (no PLA 4032D o valor fica próximo de 34 J/g já para o 4043D o valor fica próximo de 22 J/g), pois isso indica que atingiram a máxima cristalinidade nesses valores, isso é possível, já que a taxa de resfriamento é tão lenta que possibilita a máxima organização dessas amostras nessas condições [92]. Observa-se também que para o PLA 4043D esse tempo grande e a maior porcentagem de isômero D minimizam a ação da haloisita (X_c e $t_{1/2}$ próximos tanto para o PLA puro quanto para os compósitos), já para o PLA 4032D a haloisita ainda tem sua ação bem evidenciada, aumentando o valor de X_c e diminuindo o $t_{1/2}$.

As Figuras 4.3.3 e 4.3.4 e Tabela 4.4 apresentam os resultados obtidos a partir do segundo aquecimento. Sabe-se que transição vítrea (T_g) é uma transição de segunda ordem que se manifesta pela variação da linha base da curva de DSC, a T_g pode ser afetada diretamente pela cristalinidade e massa molar. Para os materiais estudados, a T_g parece não sofrer grandes mudanças de valores com as taxas de resfriamento diferentes e nem com a presença de HNT nas amostras analisadas. Os valores de T_g do 4032D e seus compósitos variam entre 60 e 65 °C, e para o 4043D ficam em torno de 60 e 61°C. O isômero D nesse caso pode funcionar como um defeito na cadeia polimérica, aumentando a presença de fase amorfa e causando a diminuição da taxa de crescimento de cristais. O PLA 4032D, que tem maior grau de cristalinidade, com T_g a 65 °C, pode precisar de maior nível de energia (temperatura um pouco maior) para que a fase amorfa ganhe mobilidade, já que ela está restringida pelos domínios cristalinos em sua volta. Como não existe alteração significativa de T_g com acréscimo de HNT, há a possibilidade que a carga não tenha muita influência no ancoramento das cadeias da fase amorfa, e isso poderia indicar que a HNT pode ter baixa interação com o PLA (a baixa interação é contrária a uma das possibilidades que o TGA indicou, assim a pequena fração volumétrica parece ser a opção mais provável) [1; 12; 93; 94].

Tanto o PLA 4032D quanto o 4043D não possuem ΔH_{cc} e T_{CC}^P na taxa de resfriamento 1°C/min, já que nessa taxa as amostras têm tempo suficiente para se cristalizar no resfriamento. Para as outras taxas de resfriamento o PLA 4043D não consegue cristalizar completamente no resfriamento, já que sua

maior quantidade de isômero D faz com que precise de mais tempo para cristalizar, assim ele possui valores de ΔH_{cc} e T_{cc}^P nas taxas de 3, 5 e 10°C/min. O PLA 4032D puro não cristalizou totalmente, no resfriamento, nas taxas de resfriamento de 5 e 10 °C/min, já seus compósitos não cristalizaram totalmente somente na taxa de 10°C/min, mostrando que a haloisita auxiliou na cristalização para os compósitos, mesmo com apenas 2,5% de HNT. Ao comparar o PLA 4032D e 4043D fica evidente que a menor porcentagem de isômero D no polímero 4032D permitiu que o tempo para se cristalizar no resfriamento fosse bem menor que o do PLA 4043D, indicando que o D dificulta a cristalização [1].

No pico endotérmico de fusão cristalina, presente no segundo aquecimento, ocorre à temperatura de fusão cristalina (T_m) das amostras. Nas amostras que foram submetidas às taxas de resfriamento de 5 e 10 °C/min, a HNT não causa alteração significativa na T_m , mas a porcentagem de isômero D é evidentemente importante, já que o PLA 4032D que possui menor porcentagem de D apresenta T_m entre 169-170 °C e o PLA 4043D, com mais, entre 151-153 °C. Quando as amostras são submetidas a taxa de 3 °C/min, há ação da HNT, porque os valores de T_m são únicos e similares as taxas de 5 e 10 °C/min para o PLA puro, mas para o 4032D com 5 e 10% de HNT e para o 4043D com 10% de HNT existe o surgimento de um segundo pico de fusão levando a dois valores de T_m . A presença desses dois picos endotérmicos (ou um ombro) pode ser explicada pelo polimorfismo dos cristais de PLA, já que ao se cristalizar entre 100 e 120 °C o PLA assumiria uma mistura de duas formas, as fases α e α' . A fase α' se transforma em α na temperatura acima de 150 °C, e a fase α tem T_m no valor de 185 °C, porém o PLA tem sua T_m afetada pela quantidade de isômero D presente, quanto maior a quantidade de D menor será a T_m . Outra explicação aos dois picos (ou ombro) apresentados pode ser atribuída à fusão de regiões cristalinas com vários tamanhos e perfeições formadas durante o processo de resfriamento e cristalização, assim o pico com a temperatura inferior é associado à fusão dos menores cristais produzidos pela cristalização secundária e o pico com maior temperatura pode ser associado à fusão dos cristais principais formados pela cristalização primária.

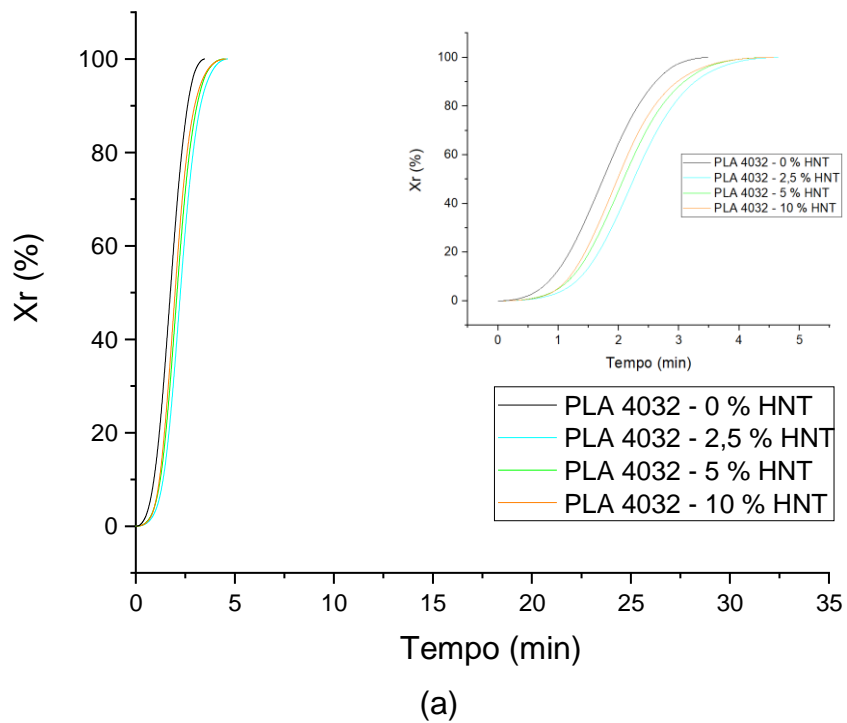
Esses dois picos endotérmicos estão presentes no resultado da maioria das amostras expostas a taxa de resfriamento de 1 °C/min, e a justificativa é a mesma já explicada para a taxa de 3 °C/min. A exceção aparece para o PLA 4043D com 10% de HNT na taxa de 1 °C/min, que apresenta somente um pico (com um pequeno ombro), isso pode ser justificado pelo tempo proporcionado pela baixa taxa (1°C/min) ou pela HNT talvez auxiliar na formação de cristais mais homogêneos e de perfeições similares, já que 10% de HNT parece ter um grande efeito sobre o 4043D (como visto na taxa de 3 °C/min) [1; 2; 82; 95].

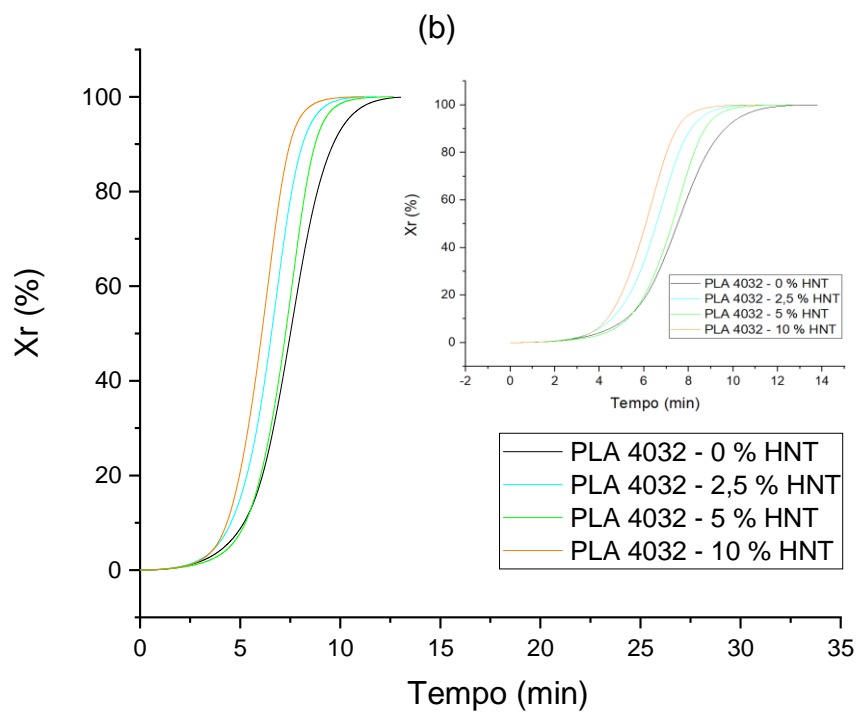
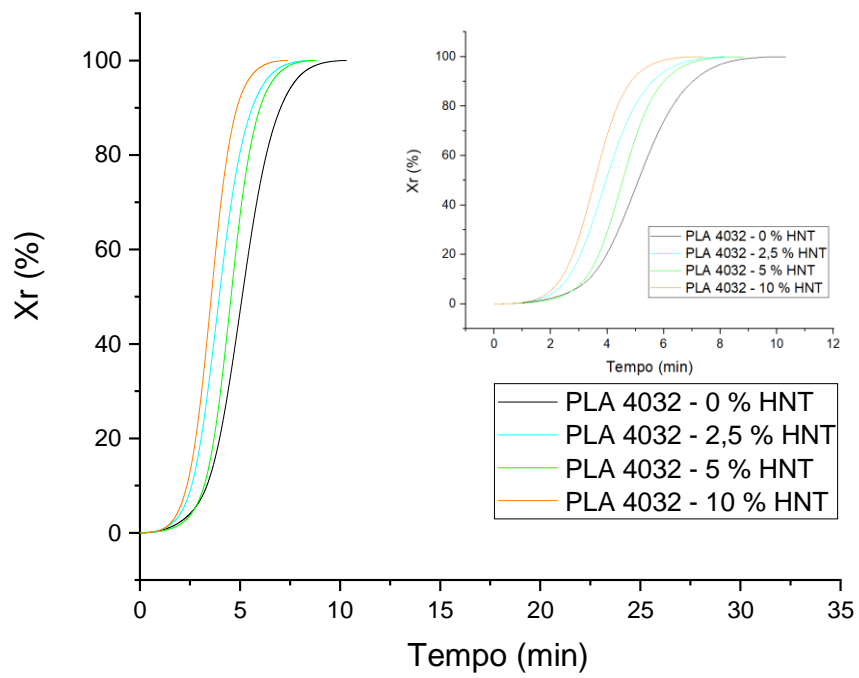
Para o PLA 4043D é possível observar que quando há a presença de cristalização a frio essa ocorre logo antes a fusão fazendo com que os processos ocorram sucessivamente, com temperaturas de T_m e T_{CC}^P bem mais próximas do que as apresentadas pelo 4032D, isso mostra a dificuldade na cristalização causada pela presença de maior porcentagem de isômero D.

Wu *et al.* [82] estudaram o comportamento de cristalização e fusão do compósito de PLA com HNT a partir do ensaio de DSC com taxa de resfriamento de 10 °C/min, e concluíram que não houve pico de cristalização no resfriamento do PLA e seus nanocompósitos nessa taxa, então atribuíram esse efeito aos segmentos rígidos na cadeia molecular principal do PLA. O estudo também cita que a cristalização a frio acontece mais facilmente com a HNT, assim indicando que ela pode funcionar como um agente nucleante. Ainda observaram que com a adição da HNT, o pico de fusão único no PLA puro se transforma em dois picos no segundo aquecimento, o que pode estar ligado a diferentes estruturas cristalinas ou podem representar diferentes níveis de perfeição dos cristais formados, e esse fenômeno é atribuído à presença de HNT (aumenta a perfeição dos cristais), principalmente com 5% dela.

A partir das equações 3.2 e 3.3 (presentes na seção 3.3.2.3.1) foram obtidas as Figuras 4.3.5 e 4.3.6 a seguir (basicamente o pico de cristalização no resfriamento foi integrado com a linha base sendo traçada pelos pontos inicial e final, como as equações determinam), e a partir dessas figuras foi possível obter o tempo para que ocorra 50% da cristalização relativa ($t_{1/2}$), esse tempo já foi apresentado na Tabela 4.4. As curvas abaixo apresentam o típico

formato em S para as curvas de cristalinidade relativa (X_r) em função de tempo de cristalização, forma essa que é esperado para a cristalização primária, quando as regiões cristalinas ocupam todo o volume da massa [6].





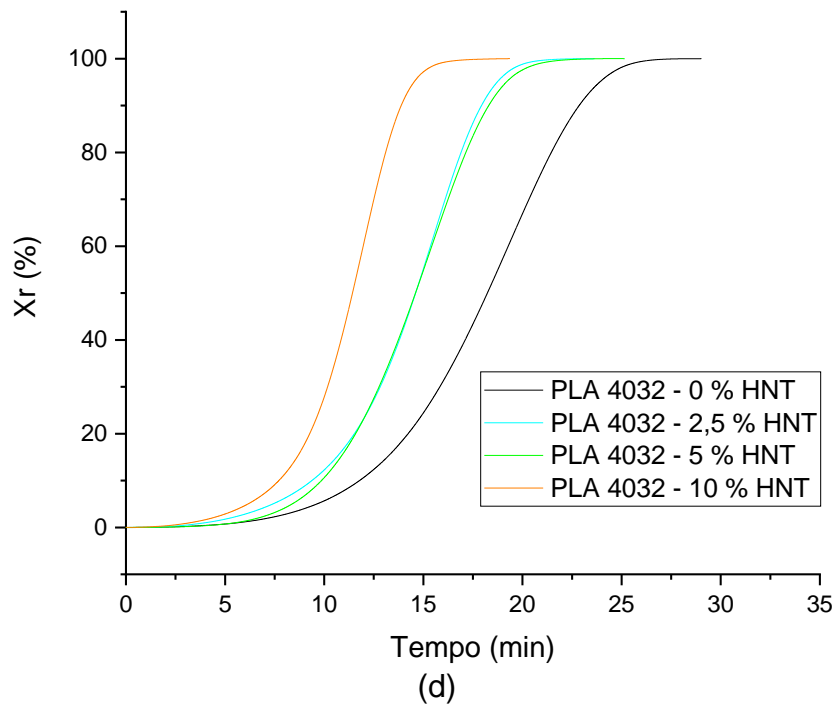
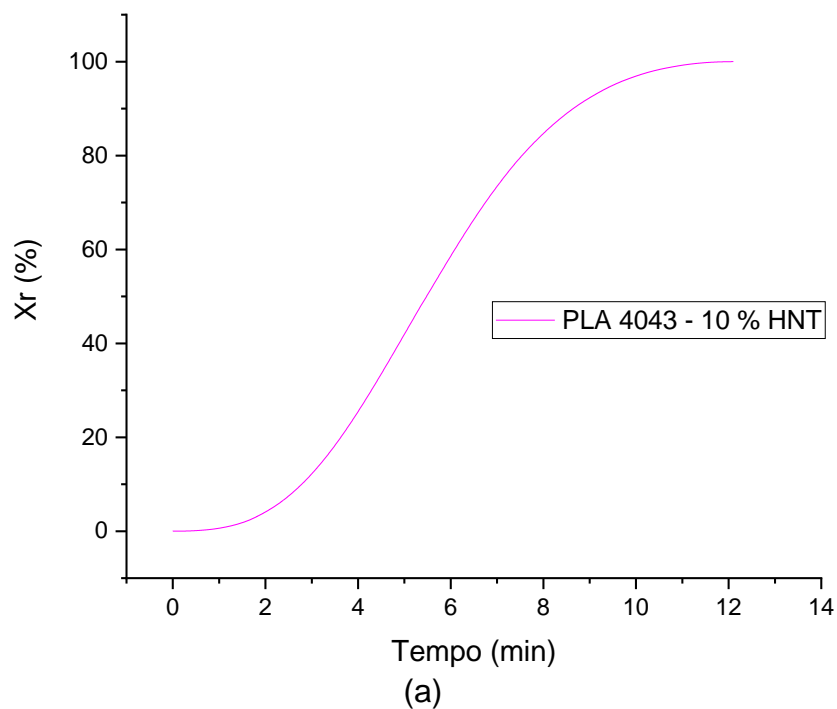


Figura 4.3.5 - Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização para diferentes taxas de resfriamento: (a) Taxa de resfriamento 10 °C/min (com zoom); (b) Taxa de resfriamento 5 °C/min (com zoom); (c) Taxa de resfriamento 3 °C/min (com zoom); (d) Taxa de resfriamento 1 °C/min.



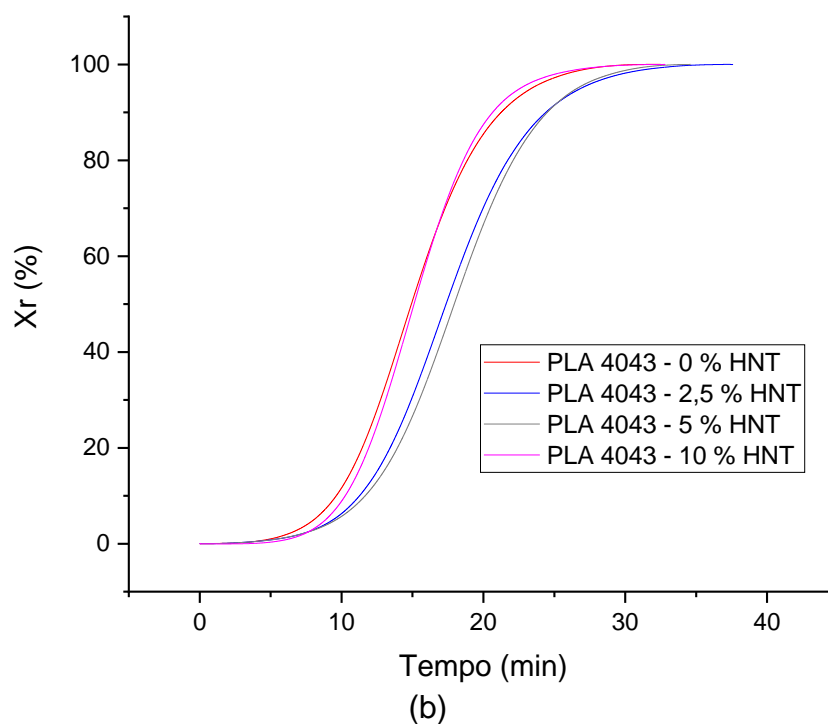


Figura 4.3.6 - Curvas de cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização para o PLA 4043D e seus compósitos (PLA/HNT): (a) Taxa de resfriamento $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$; (b) Taxa de resfriamento $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Observando os dados da Tabela 4.4 e as Figuras 4.3.5 e 4.3.6, pode-se novamente sugerir que a haloisita influencia na cristalização do PLA (tendo um efeito mais evidente no PLA 4032D, já que na taxa de resfriamento $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o aumento da porcentagem de HNT causa evidente diminuição do $t_{1/2}$). O $t_{1/2}$ aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento, o que indica uma taxa de cristalização (relativa) menor, além de ele apresentar uma tendência em diminuir com o aumento da porcentagem de haloisita.

O isômero D age de forma a diminuir a taxa de resfriamento necessária para que ocorra a cristalização, efeito observado nesses ensaios já que o PLA 4032D que possui menor porcentagem de D conseguiu cristalizar em todas as quatro taxas de resfriamento, enquanto o PLA 4043D só cristalizou na menor taxa de resfriamento ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com exceção do nanocompósito com 10% de haloisita que foi o único a cristalizar na taxa de resfriamento $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Conforme já mencionado, mais D deixa a cristalização mais lenta, assim o cálculo do $t_{1/2}$ que foi feito para todas as amostras de 4032D, só foi feito na

taxa de resfriamento mais baixa para o 4043D (com exceção de uma pequena cristalização observada no PLA 4043D com 10% de HNT na taxa de 3°C/min). Os compósitos apresentam menor tempo de cristalização quando comparados ao PLA puro, já quando é feita a comparação entre os PLAs puro dos dois diferentes grades na taxa de resfriamento de 1°C/min, existe um tempo de cristalização $t_{1/2}$ maior para o 4032D, o que talvez possa ser justificado pelo menor ΔH_c do 4043D puro (ΔH_c do 4032D é 34 J/g e o do 4043D é 24 J/g) [1].

Para continuar a análise da cinética de cristalização não-isotérmica, pode-se usar equações matemáticas e essas geralmente são modificações do modelo de cristalização isotérmica de Avrami. Assim, os modelos modificados são apresentados nas seções a seguir.

4.3.1 Modelo de Jeziorny

Uma mudança proposta por Jeziorny [46] para o modelo de Avrami (Equação 2.10) pode ser usada, esse novo modelo cria a variável Z_c , constante da taxa de cristalização modificada que considera a taxa de resfriamento em sua composição e está representada na equação 2.11 abaixo.

$$\log [-\ln(1 - X_r)] = n \log t + \log Z_t \quad (2.10)$$

onde: n é a constante de Avrami dependente do mecanismo de nucleação e da forma geométrica do cristal em crescimento; Z_t é a constante que engloba parâmetros tanto da nucleação quanto do crescimento; e X_r é a cristalinidade relativa em um tempo arbitrário t [45].

$$\log Z_c = \frac{\log Z_t}{\Phi} \quad (2.11)$$

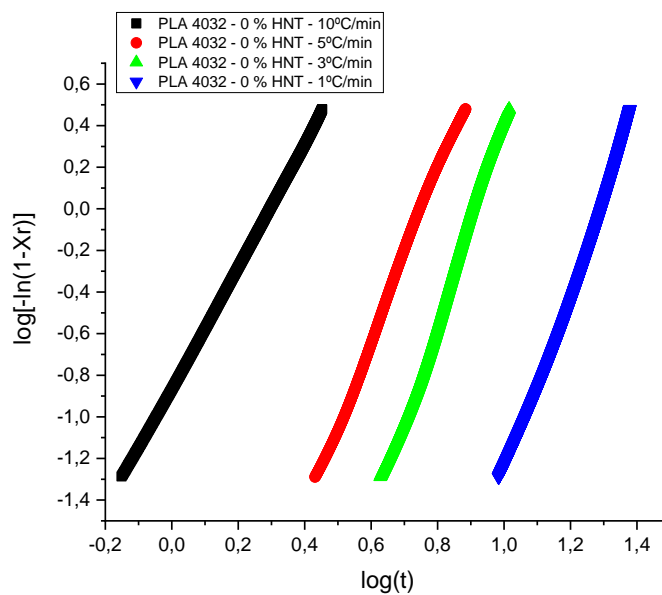
onde: Z_t é a taxa de cristalização de Avrami, Φ é a taxa de resfriamento e Z_c é a constante da taxa de cristalização modificada [46; 47].

O tempo de cristalização também precisa ser convertido para uso no modelo de Jeziorny, e isso pode ser feito de acordo com a equação (3.3):

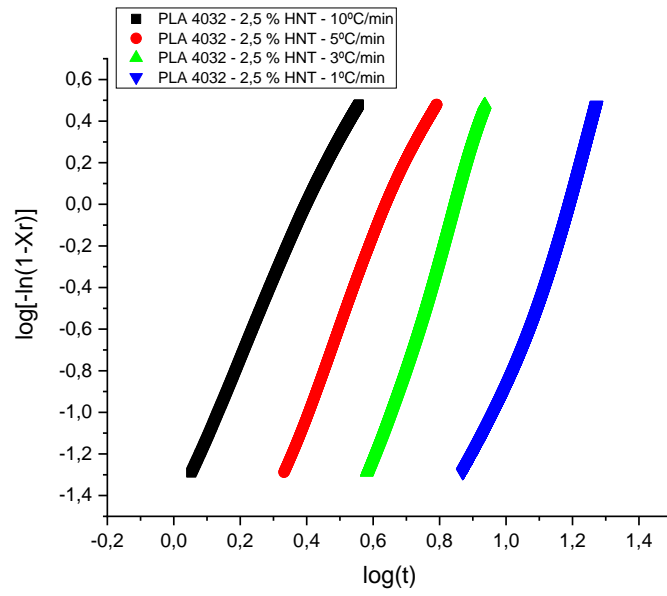
$$t = \frac{(T_0 - T)}{\phi} \quad (3.3)$$

onde: T é a temperatura no tempo t, T₀ é a temperatura inicial e ϕ é a taxa de resfriamento. A transformação de T para t pode ser feita quando uma taxa de resfriamento constante é utilizada.

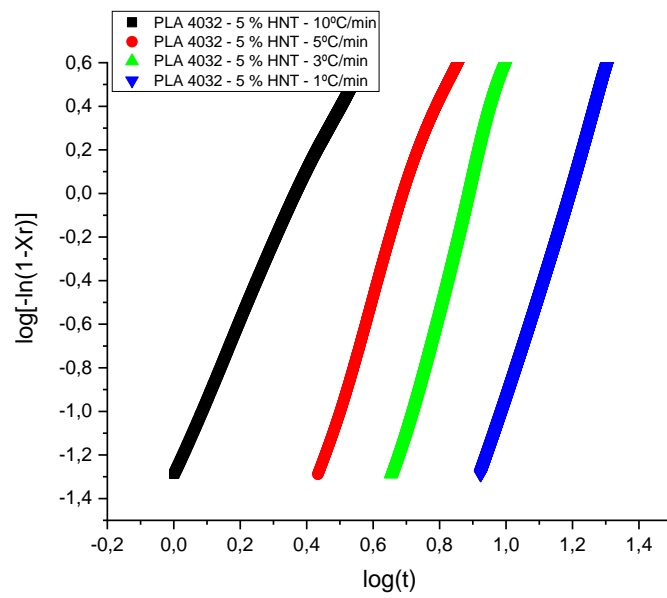
A partir dos dados de DSC (principalmente das informações das Figuras 4.3.5 e 4.3.6), dos gráficos já mostrados nessa seção e das equações 2.10; 2.11 e 3.3 foram plotados os gráficos das Figuras 4.3.7 e 4.3.8 de $\log[-\ln(1-X_r)]$ versus $\log(t)$ para os materiais estudados. Basicamente, os resultados de X_r obtidos das Figuras 4.3.5 e 4.3.6 foram transformados em $\log[-\ln(1-X_r)]$ e o tempo foi modificado para $\log(t)$, seguindo o modelo de Avrami. As informações obtidas puderam ser plotadas nos gráficos a seguir, e retas foram ajustadas as figuras para obter os parâmetros de Avrami.



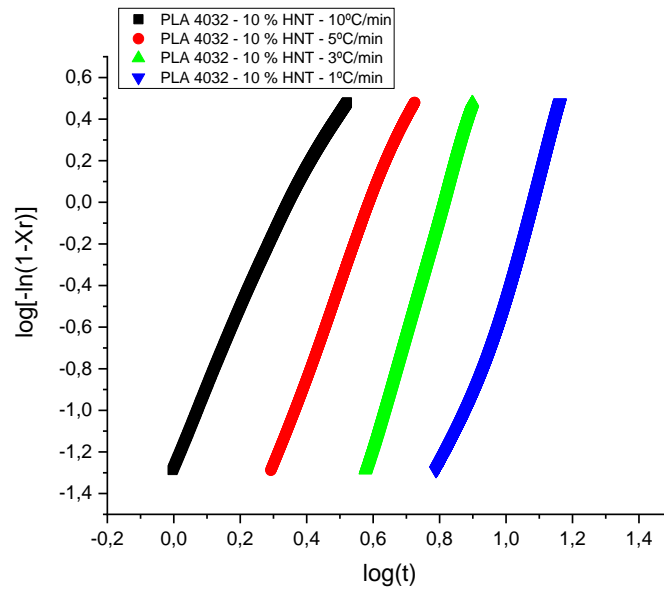
(a)



(b)

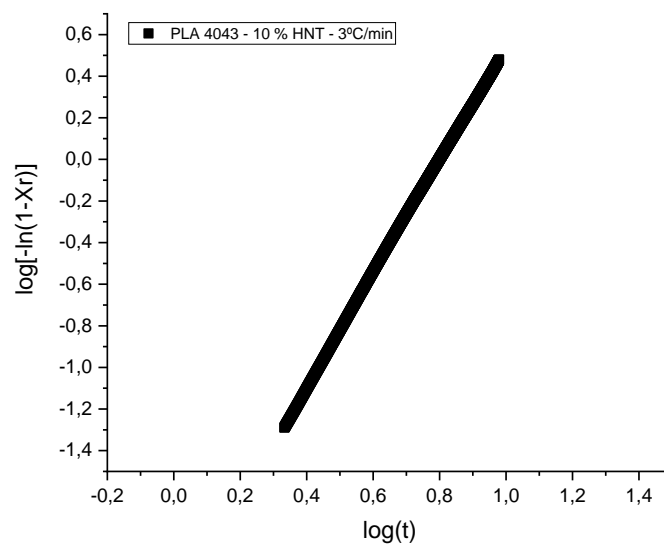


(c)

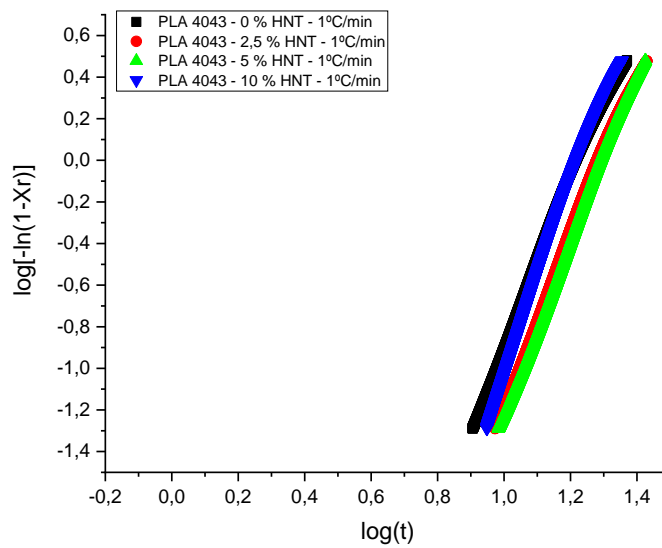


(d)

Figura 4.3.7 - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(t)$ obtidas em diferentes taxas de resfriamento (10; 5; 3 e 1°C/min) para o PLA 4032D com 0; 2,5; 5 e 10% de haloisita: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita.



(a)



(b)

Figura 4.3.8 - Curvas de $\log[-\ln(1-X_r)]$ em função de $\log(t)$ obtidas em diferentes taxas de resfriamento (10; 5; 3 e $1^\circ\text{C}/\text{min}$) para o PLA 4043D com 0; 2,5; 5 e 10% de haloisita: (a) PLA 4043D com 10% de haloisita (ϕ de $3^\circ\text{C}/\text{min}$); (b) PLA 4043D nas diferentes taxas de resfriamento (10; 5; 3 e $1^\circ\text{C}/\text{min}$).

As Figuras 4.3.7 e 4.3.8 passaram por um ajuste linear, como já citado, que permitiu a obtenção dos parâmetros para o modelo de Jeziorny (n é a inclinação e $\log(Zt)$ é a constante da equação linear gerada) e essas informações estão na Tabela 4.5 (nas taxas de resfriamento 10; 5 e $3^\circ\text{C}/\text{min}$, muitas amostras não apresentaram cristalização no resfriamento, por isso não puderam ser representadas na tabela). Segundo Li *et al.* [43; 47] o modelo de Jeziorny tende a representar melhor a cristalização primária para o PLA.

Tabela 4.5 - Parâmetros obtidos para o modelo de Jeziorny para as amostras analisadas.

| Amostra | Φ (°C/min) | n | log(Zt) | Zc | R ² |
|------------------|-----------------|-------|---------|----------|----------------|
| PLA 4032 0%HNT | 1 | 3,952 | -5,207 | 0,000006 | 0,999 |
| PLA 4032 2,5%HNT | 1 | 3,690 | -4,558 | 0,000028 | 0,998 |
| PLA 4032 5%HNT | 1 | 4,778 | -5,728 | 0,000002 | 0,999 |
| PLA 4032 10%HNT | 1 | 3,762 | -4,304 | 0,000050 | 0,998 |
| PLA 4043 0%HNT | 1 | 4,323 | -5,227 | 0,000006 | 0,999 |
| PLA 4043 2,5%HNT | 1 | 4,352 | -5,556 | 0,000003 | 0,999 |
| PLA 4043 5%HNT | 1 | 4,348 | -5,617 | 0,000002 | 0,999 |
| PLA 4043 10%HNT | 1 | 4,943 | -5,973 | 0,000001 | 0,999 |
| PLA 4032 0%HNT | 3 | 4,253 | -4,007 | 0,000033 | 0,998 |
| PLA 4032 2,5%HNT | 3 | 4,775 | -4,111 | 0,000026 | 0,999 |
| PLA 4032 5%HNT | 3 | 5,559 | -4,981 | 0,000003 | 0,999 |
| PLA 4032 10%HNT | 3 | 5,564 | -4,521 | 0,000010 | 0,999 |
| PLA 4043 0%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4043 2,5%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4043 5%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4043 10%HNT | 3 | 2,719 | -2,177 | 0,002220 | 0,999 |
| PLA 4032 0%HNT | 5 | 4,349 | -3,250 | 0,000112 | 0,999 |
| PLA 4032 2,5%HNT | 5 | 4,431 | -2,799 | 0,000318 | 0,999 |
| PLA 4032 5%HNT | 5 | 5,278 | -3,646 | 0,000045 | 0,999 |
| PLA 4032 10%HNT | 5 | 4,377 | -2,596 | 0,000507 | 0,999 |
| PLA 4043 0%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4043 2,5%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4043 5%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4043 10%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4032 0%HNT | 10 | 2,908 | -0,866 | 0,013608 | 0,999 |
| PLA 4032 2,5%HNT | 10 | 3,860 | -1,513 | 0,003070 | 0,999 |
| PLA 4032 5%HNT | 10 | 3,660 | -1,314 | 0,004857 | 0,999 |
| PLA 4032 10%HNT | 10 | 3,855 | -1,270 | 0,005370 | 0,999 |
| PLA 4043 0%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4043 2,5%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4043 5%HNT | - | - | - | - | - |
| PLA 4043 10%HNT | - | - | - | - | - |

Nas Figuras 4.3.7 e 4.3.8, é possível observar que algumas delas têm duas regiões separadas por inclinações diferentes, a primeira inclinação representa a cristalização primária e a segunda inclinação a secundária [7; 43;

47]. Pode-se notar que para taxa de resfriamento de 10°C/min tendem a ser retas, sem uma segunda inclinação, o que sugere que há somente cristalização primária. Além dos valores do coeficiente de correlação linear (R^2) serem altos para a cristalização primária o que mostra que os dados se encaixam bem com a equação gerada (o modelo descreve bem somente a cristalização primária).

É possível observar na Tabela 4.5 e Figura 4.3.9 que os valores de Z_c aumentam com a elevação da taxa de resfriamento, isso mostra um aumento da taxa de cristalização, algo já esperado pelas análises anteriores. A elevação de Z_c significa que em maior taxa de resfriamento há maior taxa de cristalização.

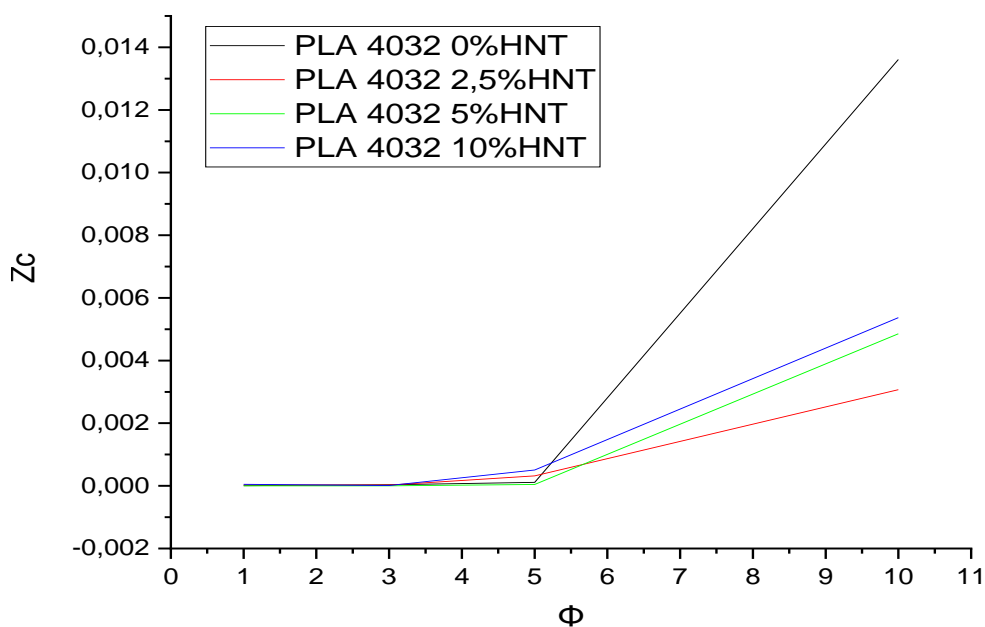


Figura 4.3.9 – Variação de Z_c com as taxas de resfriamentos (1, 3, 5 e 10 °C/min).

Ainda é possível ver que na taxa de resfriamento 10 °C/min, o valor de Z_c tem uma explosão (como apresentado na Figura 4.3.9), porém isso não significa que os valores não aumentem para as outras taxas, por isso a Figura 4.3.10 mostra o comportamento de Z_c para as taxas de resfriamento 1,3 e 5 °C/min.

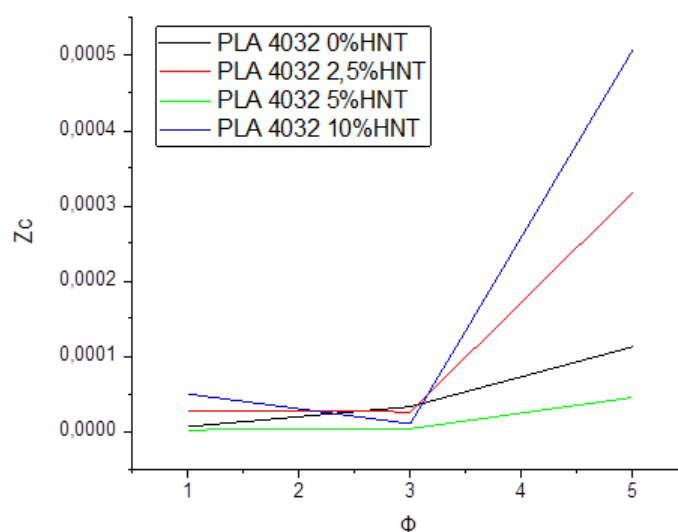
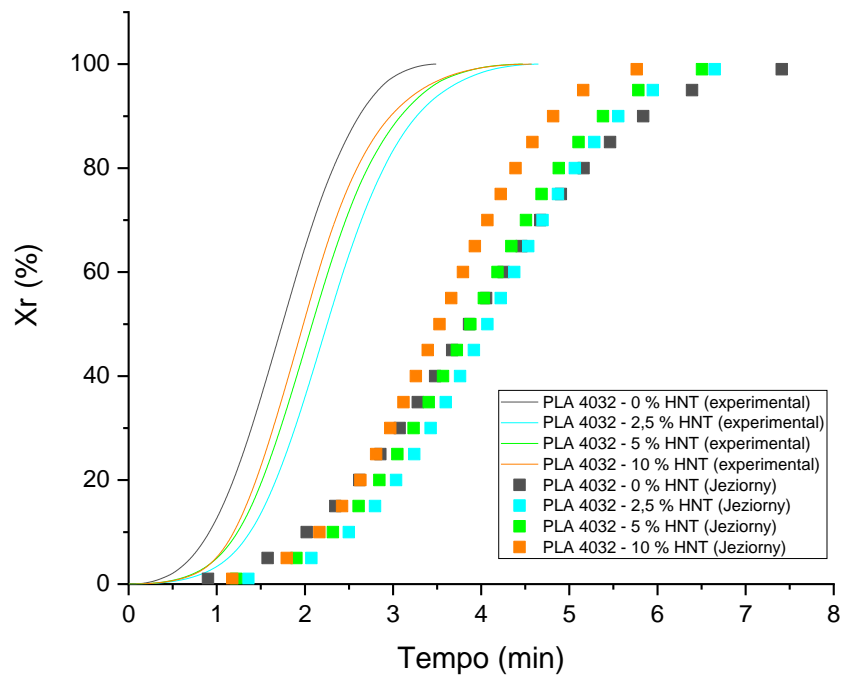


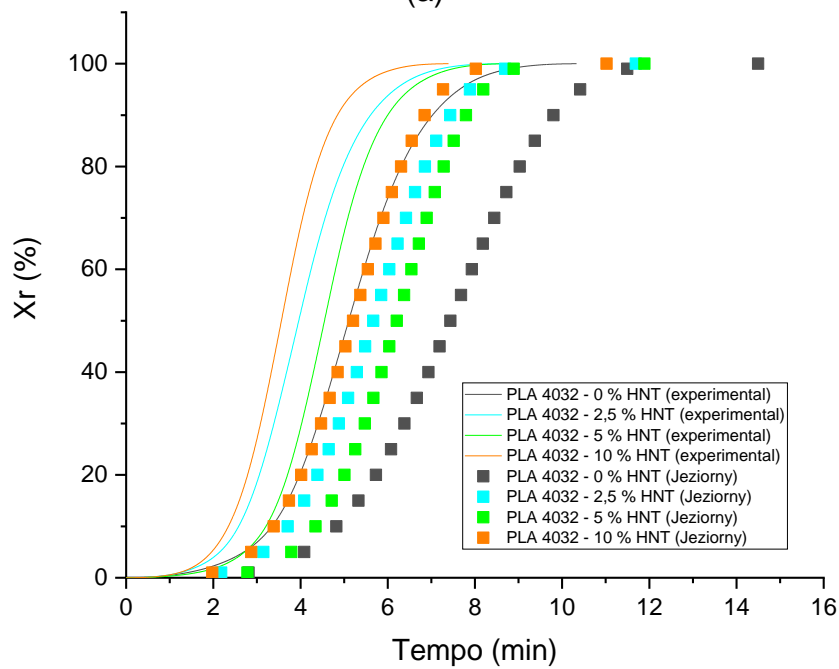
Figura 4.3.10 – Variação de Z_c com as taxas de resfriamentos (1, 3 e 5 °C/min).

Agora os valores de n tem relação com os processos de nucleação e crescimento, eles sendo frações decimais indicam dois estágios de crescimento e/ou mecanismos mistos de nucleação e crescimento. Quando os valores de n são maiores que 3 indicam crescimento tridimensional dos cristais formados (esferulitos), entre 2 e 3 formam cristais em formato de discos (bidimensionais) e valores entre 1 e 2 formam cristais em formato similar a hastes. Ainda é possível dizer que valores menores de n podem indicar que mais cristais estão crescendo assim suas frentes de crescimento tem grande probabilidade de se encontrem e se limitarem tanto geometricamente quanto em tamanho. O n com valores menores ainda pode significar maiores taxas de resfriamento e/ou maior teor de agentes nucleantes (atuam como núcleos heterogêneos) [7; 43; 46; 47; 96]. Assim, as amostras, em sua maioria, indicam ter crescimento tridimensional (esferulito) [96].

A partir dos parâmetros obtidos na Tabela 4.5, foram feitos cálculos para estimar a cristalinidade relativa do modelo de Jeziorny, ponto a ponto, para cada amostra e taxa de resfriamento. Os valores calculados pelo modelo foram comparados com a cristalinidade relativa obtida experimentalmente e podem ser vistos nas Figuras 4.3.11 a 4.3.14 a seguir.



(a)



(b)

Figura 4.3.11 – Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Jeziorny com os dados experimentais: (a) Taxa de resfriamento 10°C/min; (b) Taxa de resfriamento 5°C/min.

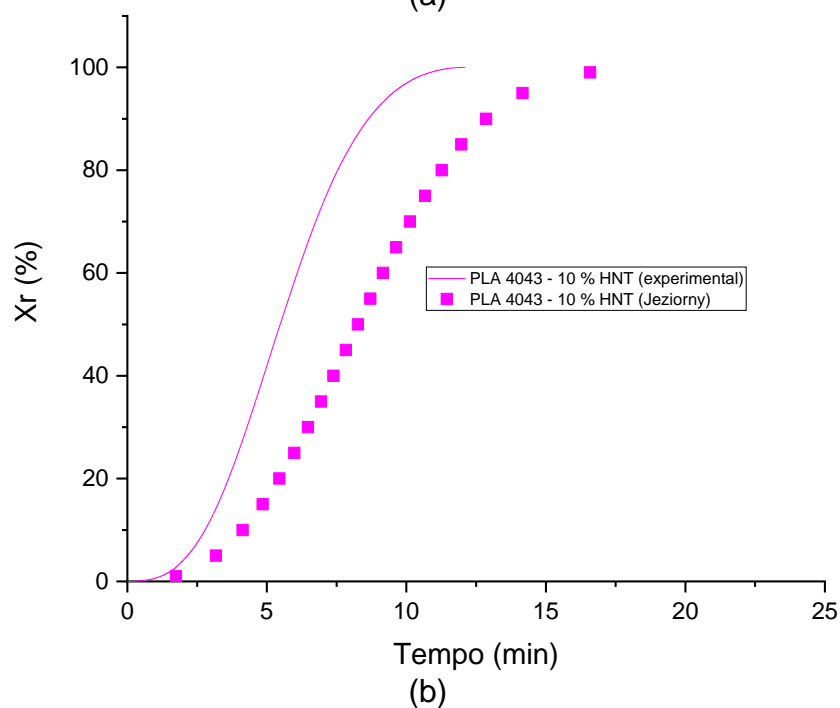
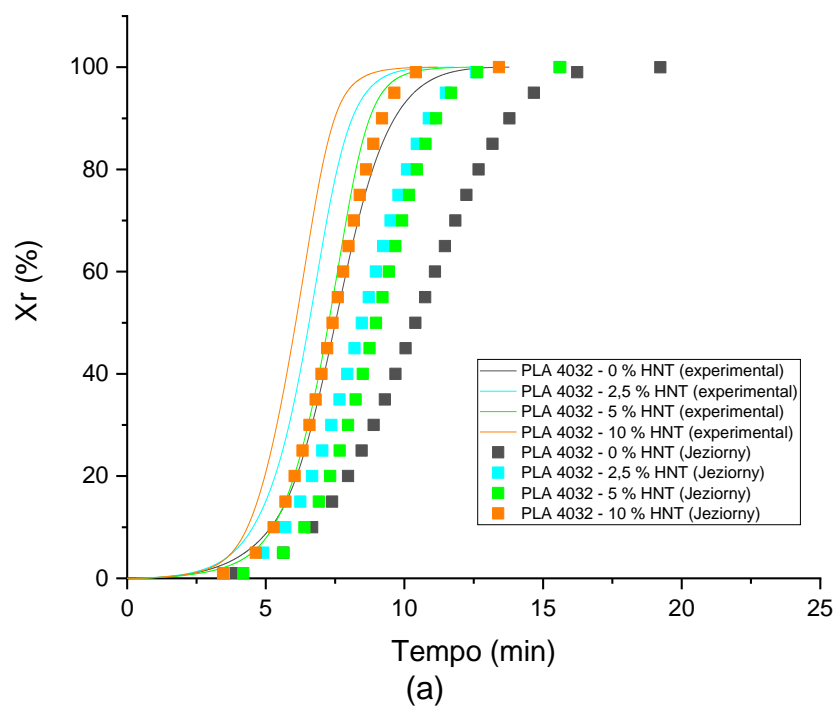
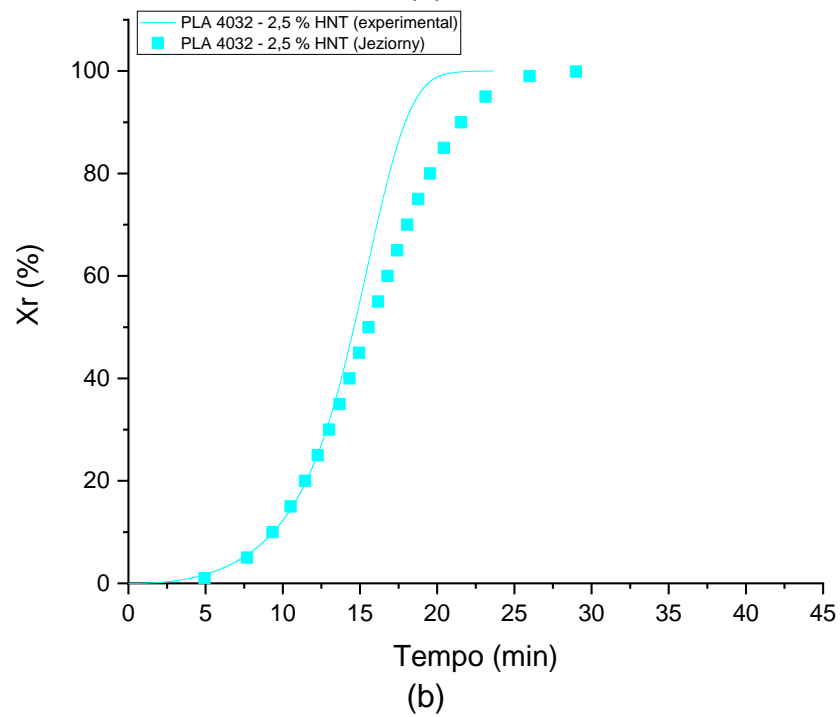
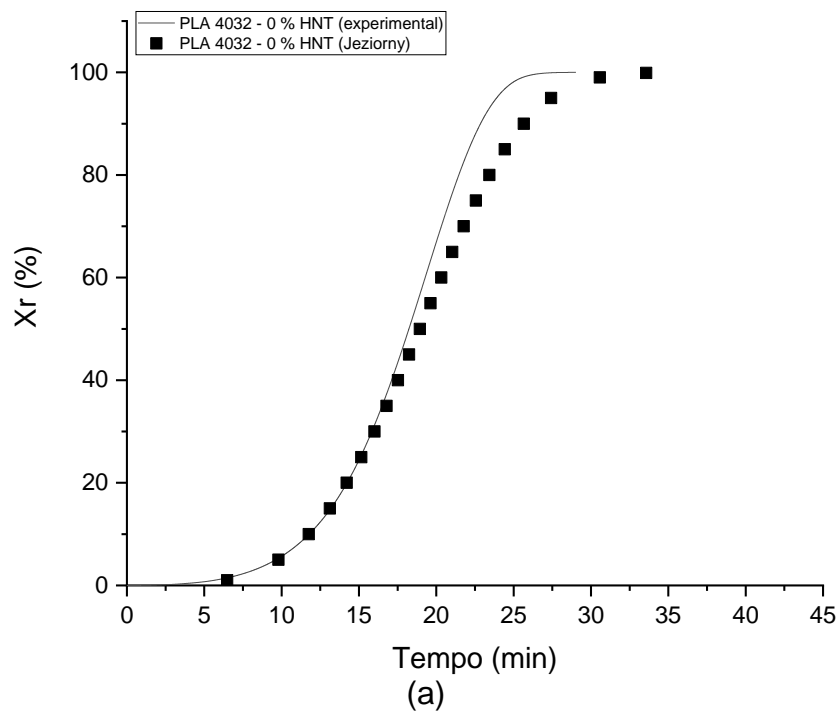


Figura 4.3.12 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Jeziorny com os dados experimentais na taxa de resfriamento $3^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) PLA 4032D e compósitos; (b) PLA 4043D com 10% de haloisita.



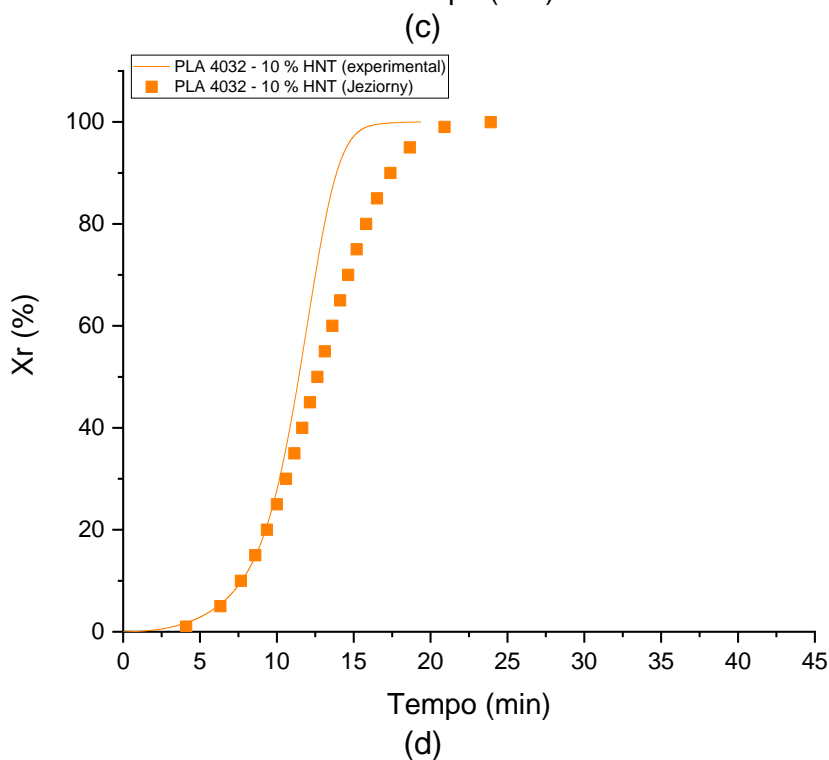
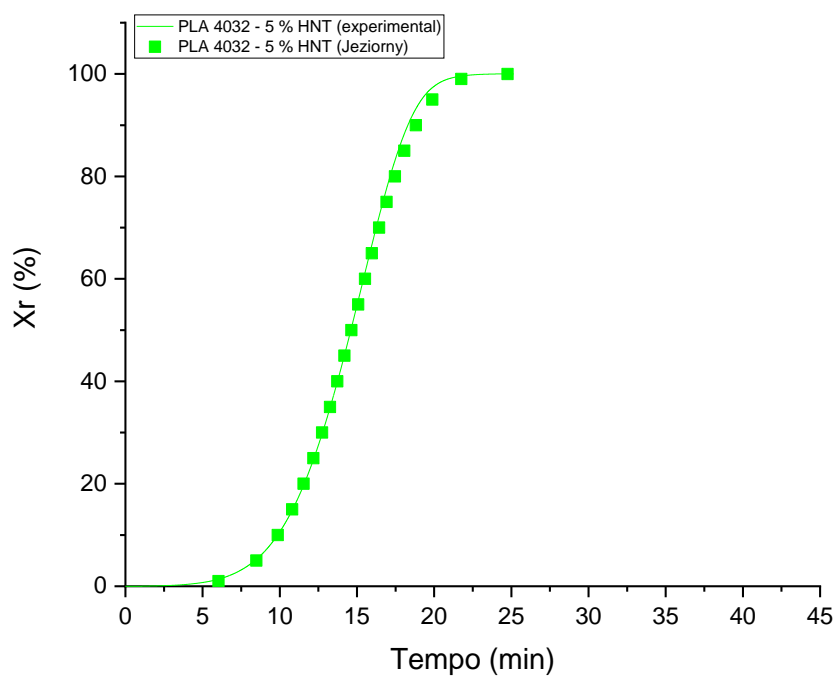
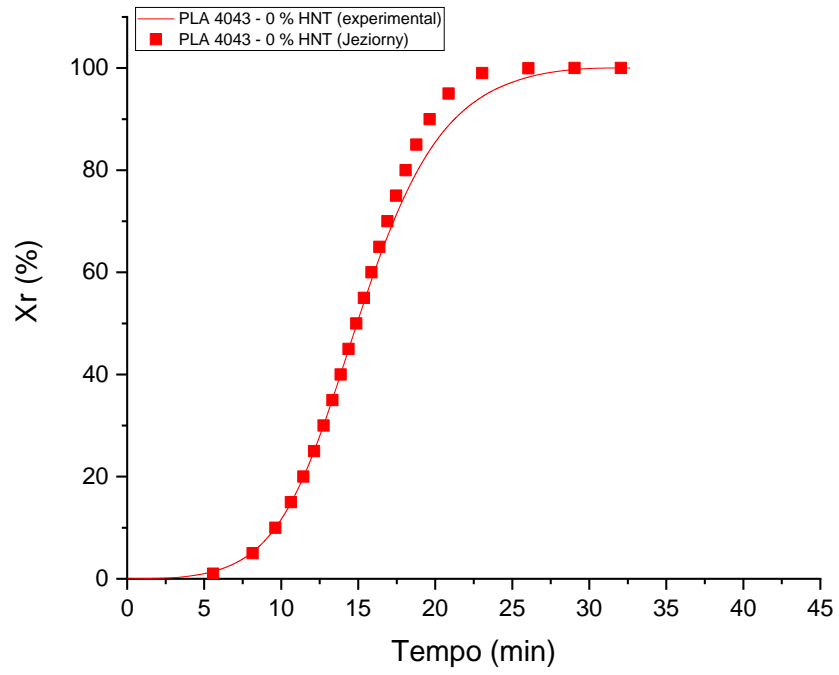
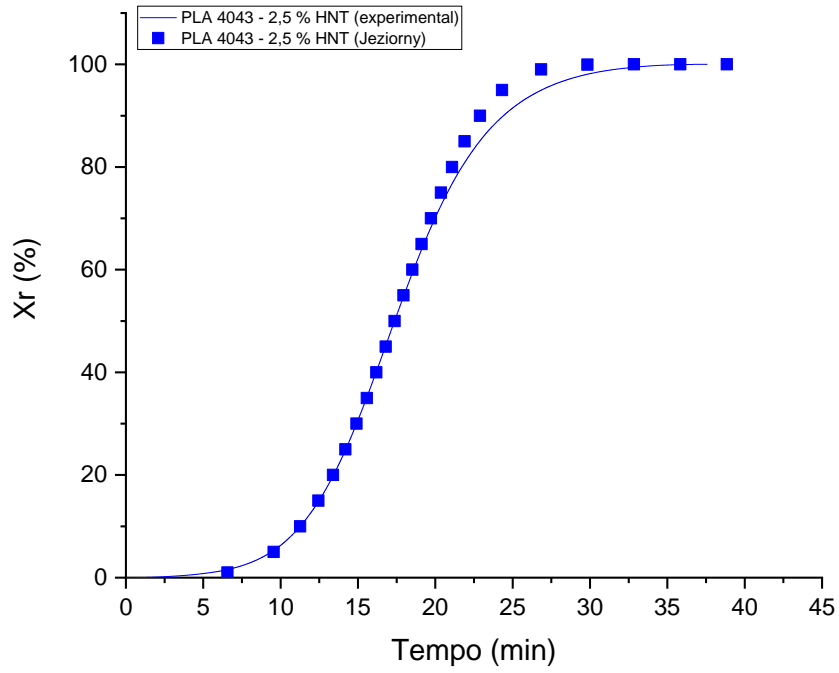


Figura 4.3.13 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Jeziorny com os dados experimentais na taxa de resfriamento $1^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita.



(a)



(b)

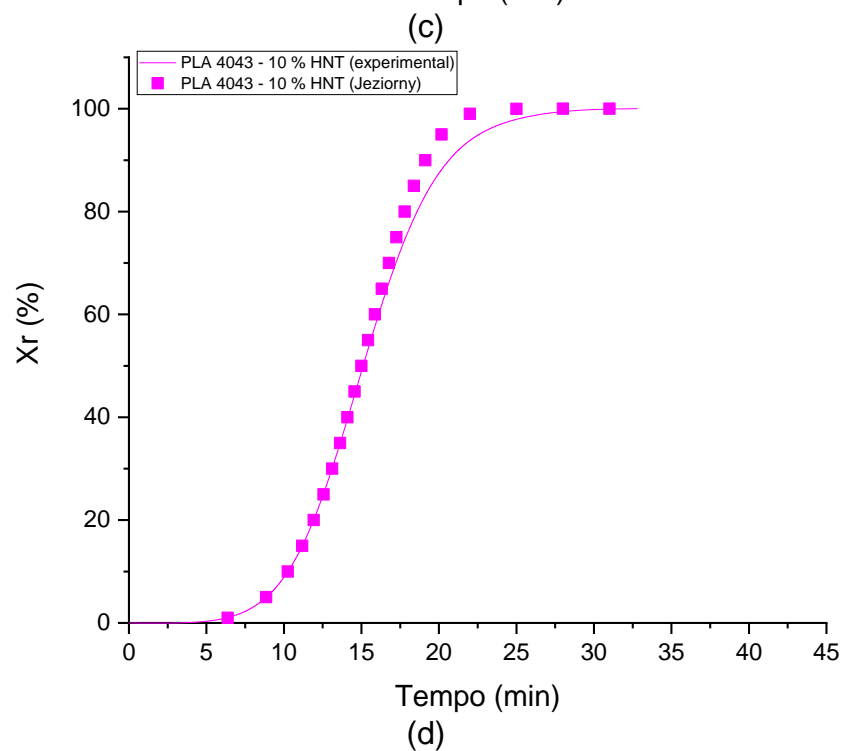
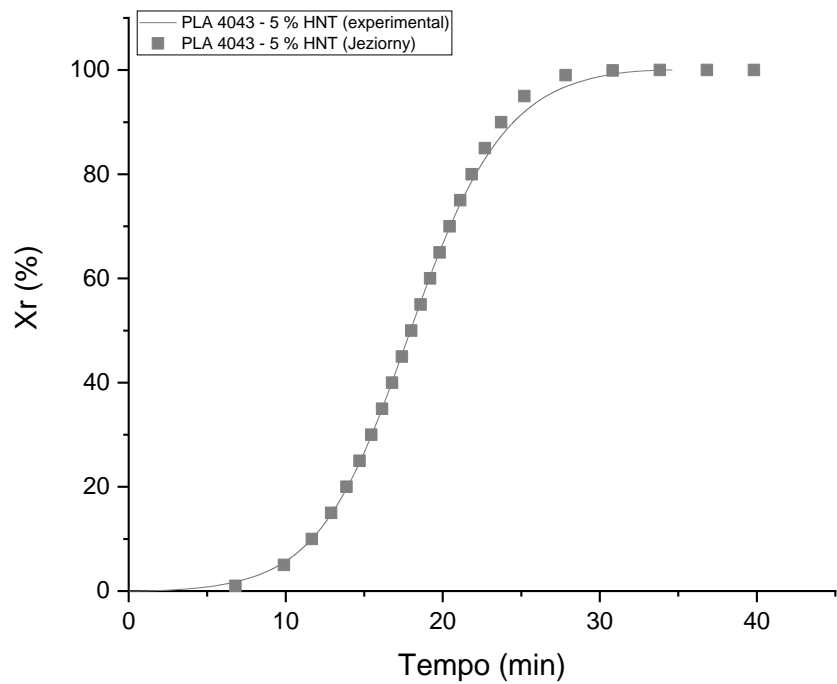


Figura 4.3.14 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Jeziorny com os dados experimentais na taxa de resfriamento $1^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) PLA 4043D com 0% de haloisita; (b) PLA 4043D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4043D com 5% de haloisita; (d) PLA 4043D com 10% de haloisita.

Os símbolos nas Figuras 4.3.11 a 4.3.14 representam os dados estimados pelo modelo de Jeziorny e as linhas sólidas são os dados experimentais da cristalinidade relativa em função do tempo de cristalização. É perceptível que o modelo descreve muito bem o comportamento de cristalização obtidos a partir de dados experimentais à taxa de resfriamento $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, especialmente para o PLA 4043D. Quanto maior a taxa de resfriamento menor é a adequação do modelo de Jeziorny (seus resultados dão tempos de cristalização mais distantes dos observados experimentalmente e o modelo parece não se adequar bem). A Figura 4.3.15 mostra a discrepância relativa (Δ que é calculado pela subtração dos pontos X_r entre o modelo e os pontos experimentais) dos dados de Jeziorny com os dados experimentais. Pode-se observar que modelo tem melhor desempenho na taxa de resfriamento $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O PLA4032D puro e o com 5% de HNT e todos os PLA 4043D são os mais bem representados pelo modelo nessa taxa, ficando mais próximos de zero, o restante dos dados tem grande discrepância com os dados experimentais. Uma possível justificativa para o exposto acima é que o modelo de Jeziorny adota para o início de sua análise dois procedimentos, o primeiro é assumir que a cristalização ocorre de maneira isotérmica e depois modificar os resultados obtidos. Então o segundo passo é uma tentativa de levar a taxa de resfriamento em consideração para receber dados relevantes. Assim, quanto mais perto da taxa $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mais fácil o modelo descreverá o processo, pois a correção se torna menor, já que Z_t é corrigido pelo valor da taxa de resfriamento para se tornar Z_c ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ faz com que Z_t seja igual a Z_c).

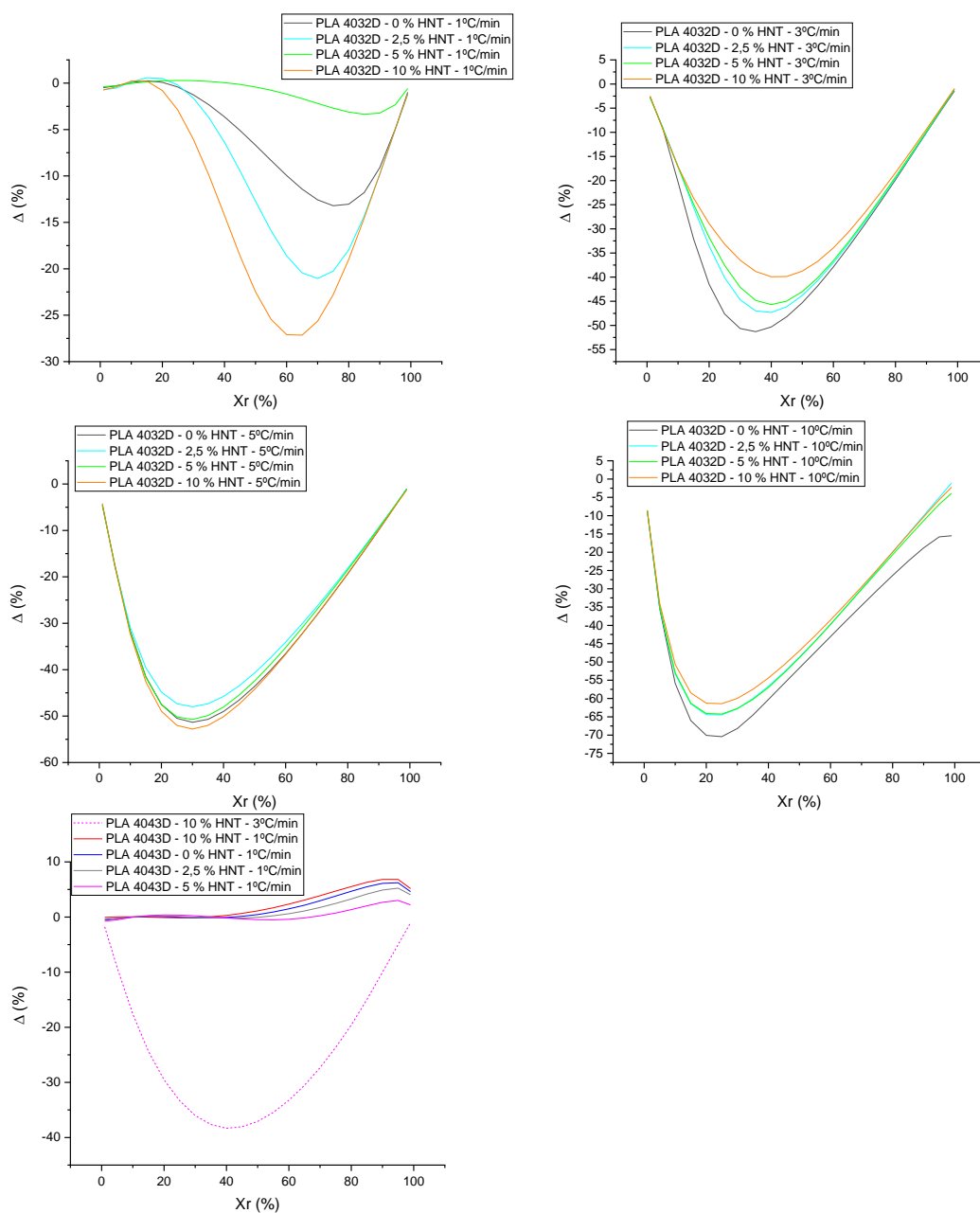


Figura 4.3.15 - Diferença dos valores de X_r entre os dados do modelo (Jeziorny) e os experimentais em função da cristalinidade relativa para as diversas amostras.

4.3.2 Modelo de Ozawa

Uma alternativa para a análise da cinética de cristalização não-isotérmica é o modelo de Ozawa. Ele supõe que a cristalização não-isotérmica é composta por etapas infinitamente pequenas de cristalização isotérmica (também é uma extensão de Avrami e também não leva a cristalização

secundária em conta), e suas equações (2.12) e (2.13) estão representadas a seguir [6; 43; 48].

$$1-X_r = \exp \left[\frac{-K(T)}{\Phi^m} \right] \quad (2.12)$$

$$\log[-\ln(1-X_r)] = \log K(T) - m \log \Phi \quad (2.13)$$

onde: X_r é a cristalinidade relativa em um tempo arbitrário T ; $K(T)$ é uma função do resfriamento, que indica a velocidade do processo (relacionada a taxa de cristalização global); m é o expoente de Ozawa, que depende da dimensão de crescimento do cristais [43; 47; 48; 97].

As Figuras 4.3.16 e 4.3.17 apresentam gráficos de $\log[-\ln(1-X_r)]$ versus $\log(\Phi)$ para as amostras estudadas, elas são criadas a partir dos dados de DSC (principalmente as informações das Figuras 4.3.5 e 4.3.6) e das equações 2.12; 2.13 e 3.3. A obtenção dos dados desse modelo pode ser realizada de duas formas para a primeira é necessário que as Figuras 4.3.5 e 4.3.6 sejam ajustadas em um polinômio que ao inserir a temperatura escolhida disponibilize o valor de X_r , assim para essas temperaturas (e que esteja dentro do escopo analisado) será obtido o valor de X_r (em uma taxa de resfriamento já determinada). O outro modo de obtenção dos dados é mais trabalhoso, a partir dos pontos experimentais próximos as temperaturas escolhidas, o valor de X_r é obtido por interpolação. A escolha da temperatura é feita entre os menores e maiores valores de temperatura que apareçam em pelo menos duas taxas de resfriamento. Essas figuras representam o passo inicial para gerar o modelo.

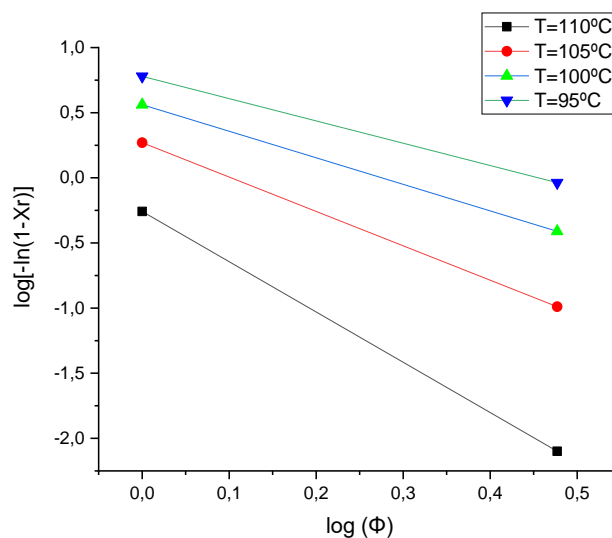


Figura 4.3.16 - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(\Phi)$ obtidas em diferentes temperaturas para o PLA 4043D com 10% de haloisita.

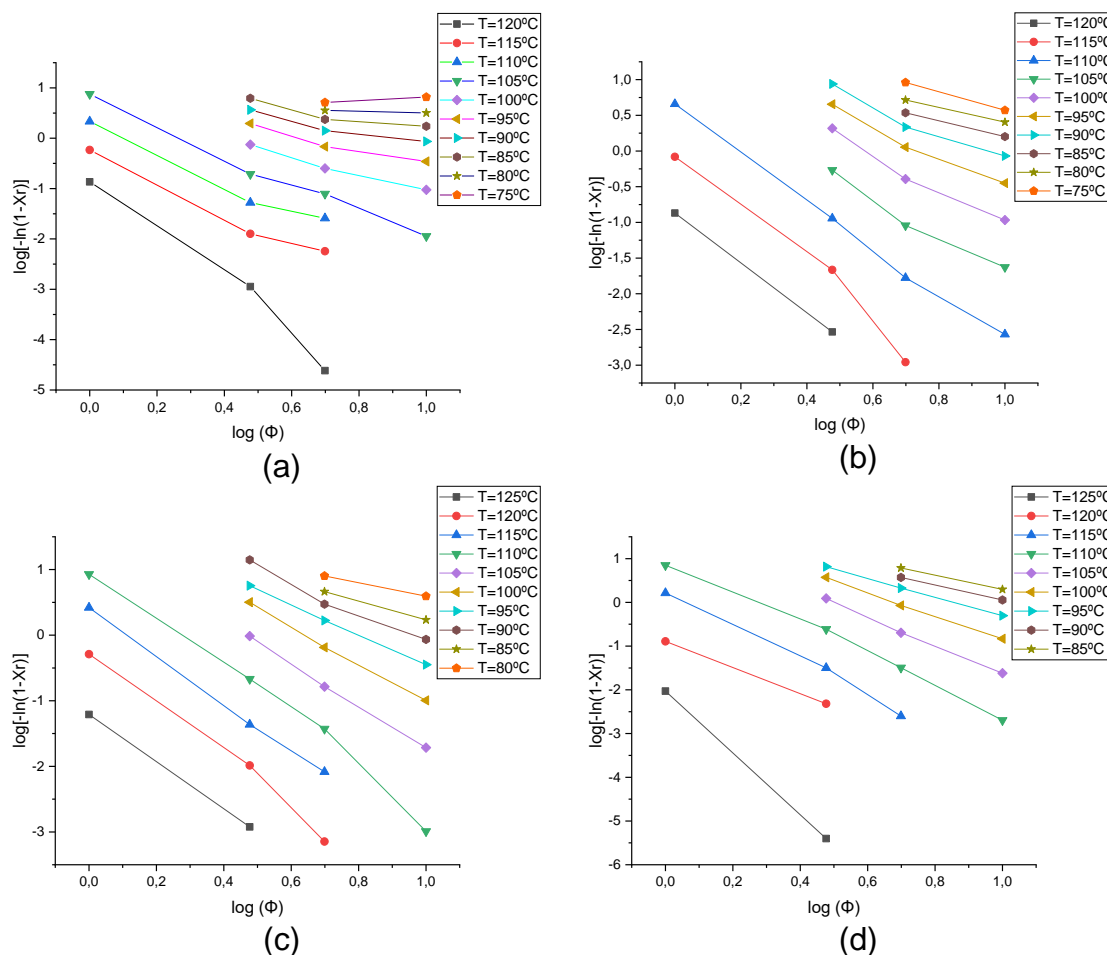


Figura 4.3.17 - Curvas de $\log(-\ln(1-X_r))$ em função de $\log(\Phi)$ obtida obtidas em diferentes temperaturas para o PLA 4032D: (a) 0% de haloisita; (b) 2,5% de haloisita; (c) 5% de haloisita; (d) 10% de haloisita.

Usando os gráficos acima, cada curva foi ajustada linearmente, e a partir desses ajustes foram extraídos os dados da Tabela 4.6, que mostram o log (K(T)) e o expoente m de Ozawa (m é a inclinação e log (K(T)) é a constante dessa reta gerada). Os valores do coeficiente de correlação linear (R^2) a seguir apresentados são altos o que indica que os dados se encaixam bem a equação gerada. Os valores de log (K(T)) e m foram obtidos para as diversas temperaturas (variando de 5 em 5°C). No gráfico cada ponto nas retas representa uma taxa de resfriamento, algumas temperaturas só possuíam dados de duas taxas, enquanto outras apresentavam informações de até quatro taxas de resfriamento (isso depende dos dados experimentais e se há cristalização nessa temperatura na taxa utilizada).

Tabela 4.6 - Parâmetros de Ozawa para as amostras de PLA e seus nanocompósitos.

| Amostras | Temperatura (°C) | log (K(T)) | m | R^2 |
|---------------|------------------|------------|---------|-------|
| 4032D 0%HNT | 120 | -0,7695 | 5,2051 | 0,979 |
| 4032D 0%HNT | 115 | -0,2929 | 2,9734 | 0,977 |
| 4032D 0%HNT | 110 | 0,2726 | 2,8506 | 0,973 |
| 4032D 0%HNT | 105 | 0,7981 | 2,7939 | 0,990 |
| 4032D 0%HNT | 100 | 0,6493 | 1,6997 | 0,986 |
| 4032D 0%HNT | 95 | 0,9158 | 1,4156 | 0,955 |
| 4032D 0%HNT | 90 | 1,0661 | 1,1706 | 0,929 |
| 4032D 0%HNT | 85 | 1,2128 | 1,0264 | 0,866 |
| 4032D 0%HNT | 80 | 0,6671 | 0,1645 | 1,000 |
| 4032D 0%HNT | 75 | 0,4637 | -0,3538 | 1,000 |
| 4032D 2,5%HNT | 120 | -0,8684 | 3,4904 | 1,000 |
| 4032D 2,5%HNT | 115 | -0,0032 | 3,9914 | 0,978 |
| 4032D 2,5%HNT | 110 | 0,6228 | 3,2724 | 0,996 |
| 4032D 2,5%HNT | 105 | 0,8785 | 2,5615 | 0,972 |
| 4032D 2,5%HNT | 100 | 1,4128 | 2,4265 | 0,978 |
| 4032D 2,5%HNT | 95 | 1,6014 | 2,0880 | 0,981 |
| 4032D 2,5%HNT | 90 | 1,7782 | 1,8969 | 0,961 |
| 4032D 2,5%HNT | 85 | 1,3107 | 1,1085 | 1,000 |
| 4032D 2,5%HNT | 80 | 1,4358 | 1,0317 | 1,000 |
| 4032D 2,5%HNT | 75 | 1,8649 | 1,2936 | 1,000 |

Tabela 4.7 - Parâmetros de Ozawa para as amostras de PLA e seus nanocompósitos.

| Amostras | Temperatura (°C) | log (K(T)) | m | R ² |
|--------------|------------------|------------|--------|----------------|
| 4032D 5%HNT | 125 | -1,2095 | 3,5900 | 1,000 |
| 4032D 5%HNT | 120 | -0,2388 | 4,0006 | 0,990 |
| 4032D 5%HNT | 115 | 0,4060 | 3,6081 | 0,999 |
| 4032D 5%HNT | 110 | 1,0496 | 3,8409 | 0,986 |
| 4032D 5%HNT | 105 | 1,5136 | 3,2422 | 0,999 |
| 4032D 5%HNT | 100 | 1,8429 | 2,8529 | 0,998 |
| 4032D 5%HNT | 95 | 1,8434 | 2,2988 | 1,000 |
| 4032D 5%HNT | 90 | 2,1772 | 2,2865 | 0,977 |
| 4032D 5%HNT | 85 | 1,6652 | 1,4317 | 1,000 |
| 4032D 5%HNT | 80 | 1,6197 | 1,0249 | 1,000 |
| 4032D 10%HNT | 125 | -2,0290 | 7,0702 | 1,000 |
| 4032D 10%HNT | 120 | -0,8921 | 2,9907 | 1,000 |
| 4032D 10%HNT | 115 | 0,2564 | 3,9576 | 0,993 |
| 4032D 10%HNT | 110 | 0,9331 | 3,5325 | 0,994 |
| 4032D 10%HNT | 105 | 1,6244 | 3,2608 | 0,998 |
| 4032D 10%HNT | 100 | 1,8300 | 2,6747 | 0,999 |
| 4032D 10%HNT | 95 | 1,8326 | 2,1408 | 1,000 |
| 4032D 10%HNT | 90 | 1,7708 | 1,7162 | 1,000 |
| 4032D 10%HNT | 85 | 1,9298 | 1,6337 | 1,000 |
| 4043D 10%HNT | 110 | -0,2584 | 3,8591 | 1,000 |
| 4043D 10%HNT | 105 | 0,2701 | 2,6389 | 1,000 |
| 4043D 10%HNT | 100 | 0,5616 | 2,0371 | 1,000 |
| 4043D 10%HNT | 95 | 0,7790 | 1,7113 | 1,000 |

A partir dos dados das Tabelas 4.6 e 4.7, os gráficos no Anexo A das Figuras 8.1 e 8.2 foram plotados para observar as tendências dos parâmetros de Ozawa e como eles reagem a mudança de temperatura.

Assim, a partir dos dados de m e log (K(T)) das Tabelas 4.6 e 4.7, com auxílio das Figuras 8.1 e 8.2, é possível fazer um ajuste polinomial para m e log (K(T)), e com essas equações polinomiais de terceiro grau houve a determinação dos valores de log (K(T)) e m em diferentes temperaturas, e ao combinar essas equações (que possuem R² com valores altos, maiores que 0,95, com exceção do PLA 4032D com 10% de HNT que teve R² de 0,81) com a equação (2.13) podemos tentar estabelecer o modelo de Ozawa. A Tabela

4.8 apresenta as equações para $\log(K(T))$ e m para as diversas amostras estudadas.

Tabela 4.8 – Equações de ajuste polinomial que descrevem os parâmetros $\log(K(T))$ e m de Ozawa para diferentes amostras.

| Amostras | Equações | |
|---------------------|---|---|
| | $\log(K(T))$ | m |
| PLA 4043D - 10%HNT | $-0,0002T^3 + 0,0637T^2 - 6,2671T + 207,56$ | $0,0005T^3 - 0,1314T^2 + 12,669T - 407,28$ |
| PLA 4032D - 0%HNT | $9 \times 10^{-6}T^3 - 0,0049T^2 + 0,6626T - 25,429$ | $0,0001T^3 - 0,0337T^2 + 3,2403T - 103,99$ |
| PLA 4032D - 2,5%HNT | $-6 \times 10^{-5}T^3 + 0,0164T^2 - 1,4305T + 43,344$ | $-8 \times 10^{-5}T^3 + 0,023T^2 - 2,1904T + 68,763$ |
| PLA 4032D - 5%HNT | $-3 \times 10^{-6}T^3 - 0,0022T^2 + 0,4623T - 20,296$ | $-4 \times 10^{-5}T^3 + 0,0113T^2 - 0,9265T + 23,996$ |
| PLA 4032D - 10%HNT | $-6 \times 10^{-5}T^3 + 0,0134T^2 - 1,064T + 29,312$ | $0,0002T^3 - 0,0736T^2 + 7,4943T - 252,43$ |

Os valores de m estão ligados as dimensões de crescimento dos cristais, valores acima de 2 indicam crescimento tridimensional, valores entre 1 e 2 crescimento bidimensional e valores abaixo de 1 crescimento unidimensional. Quando existe presença de HNT o valor de m chega a 2 mais rapidamente, e todas as amostras tendem a ficar com o crescimento tridimensional pela maioria do tempo da cristalização. Já para o $\log(K(T))$ valores mais baixos podem indicar uma velocidade de cristalização menor, há tendência de $K(T)$ aumentar com aumento da porcentagem de HNT, indicando maior cristalinidade na mesma temperatura com ocorre com maior porcentagem de HNT (comportamento mostrado na Figura 4.3.18 a seguir).

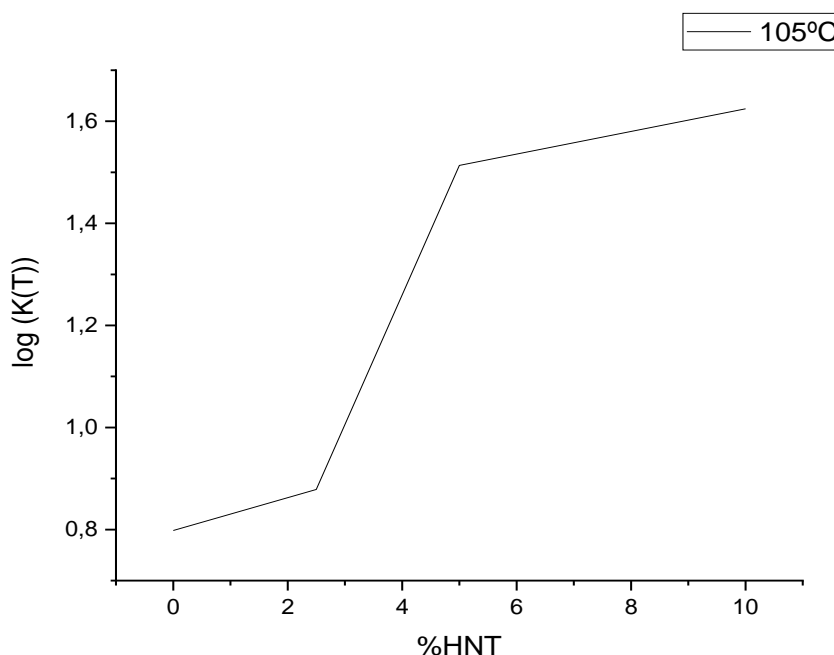


Figura 4.3.18 – Comportamento de $\log(K(T))$ em função de porcentagem de HNT na temperatura 105 °C.

Na teoria os valores de m não deveriam ter variação significativa com a temperatura, mas a partir dos dados obtidos é possível observar tendência crescente de m em função do aumento da temperatura, isso indica que o modelo poderá não representar adequadamente a cristalização das amostras. Porém a variação do $K(T)$ com a temperatura indica que o modelo talvez possa correlacionar os dados experimentais com suas estimativas. Lembrando ainda que Ozawa tem poucos pontos que podem ser usados, já que as temperaturas analisadas têm dados de quatro taxas de resfriamento no máximo (o modelo de Ozawa depende muito do número de taxas de resfriamento usadas, e quatro taxas é um valor baixo). Em comparação, o modelo de Jeziorny foi gerado a partir de amplo número de pontos disponibilizados pelo DSC. Assim, a partir dos resultados contraditórios de $K(T)$ e m , o modelo será posto a prova a seguir [43; 47; 97; 100].

A Tabela 4.9 mostra a comparação entre a temperatura para que ocorra 50% da cristalização relativa ($T_{1/2}$) do modelo de Ozawa e dos dados experimentais.

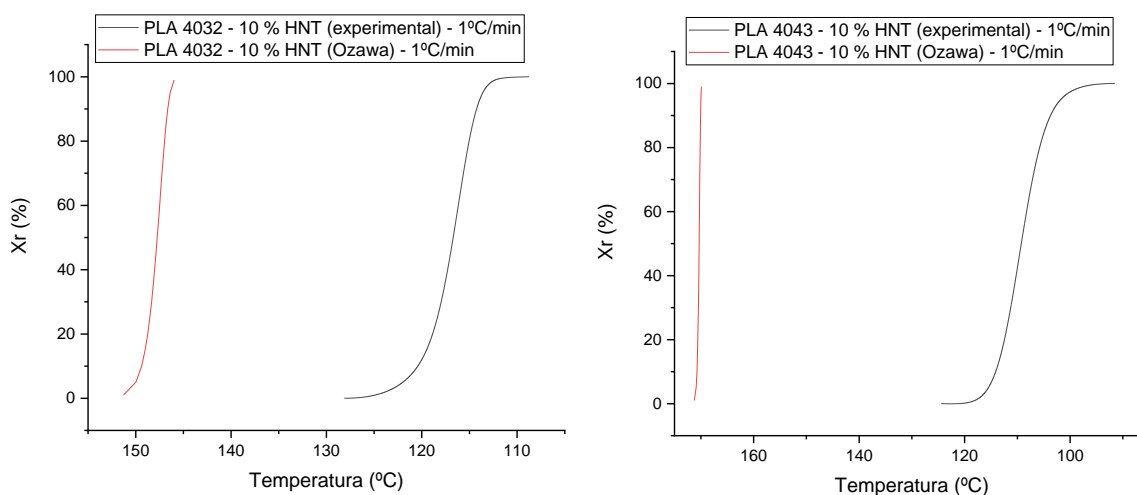
Tabela 4.9 – Comparação entre a temperatura para que ocorra 50% da cristalização relativa ($T_{1/2}$) do modelo de Ozawa e dos dados experimentais.

| Amostra | Taxa de resfriamento (°C/min) | $T_{1/2}$ (°C) - experimental | $T_{1/2}$ (°C) - Ozawa |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| PLA 4043D-10%HNT | 1 | 109,26 | 170,33 |
| PLA 4043D-10%HNT | 3 | 96,84 | 83,33 |
| PLA 4032D-0%HNT | 1 | 114,37 | 113,22 |
| PLA 4032D-0%HNT | 3 | 100,30 | 182,72 |
| PLA 4032D-0%HNT | 5 | 94,90 | 188,85 |
| PLA 4032D-0%HNT | 10 | 91,36 | 192,87 |
| PLA 4032D-2,5%HNT | 1 | 115,49 | 140,09 |
| PLA 4032D-2,5%HNT | 3 | 104,18 | 155,10 |
| PLA 4032D-2,5%HNT | 5 | 97,64 | 181,17 |
| PLA 4032D-2,5%HNT | 10 | 91,31 | 55,48 |
| PLA 4032D-5%HNT | 1 | 119,14 | 110,78 |
| PLA 4032D-5%HNT | 3 | 106,15 | 311,88 |
| PLA 4032D-5%HNT | 5 | 99,73 | 250,81 |
| PLA 4032D-5%HNT | 10 | 91,39 | 217,51 |
| PLA 4032D-10%HNT | 1 | 116,71 | 71,03 |
| PLA 4032D-10%HNT | 3 | 106,90 | 169,80 |
| PLA 4032D-10%HNT | 5 | 100,82 | 182,90 |
| PLA 4032D-10%HNT | 10 | 93,17 | 190,41 |

A Figura 4.3.19 foi criada com o intuito de comparar os dados experimentais com o modelo de Ozawa, para essa comparação foram escolhidas três amostras: PLA 4032D e 4043D com 10% de HNT na taxa de resfriamento 1°C/min e 4043D com 10% de HNT a taxa de resfriamento 3°C/min. A figura mostra como o modelo produz dados distantes dos mostrados experimentalmente para a cristalização do material apresentado, e isso ocorre para todas as amostras, tendo resultados muito piores fora da taxa de 1°C/min (com exceção do PLA 4043D 10%HNT). Assim como Jeziorny, Ozawa tenta adaptar o modelo de Avrami usando um método diferente, em sua tentativa “m” tenta responder como ocorre o crescimento dos cristais (maiores valores de m indicam crescimento em mais dimensões dos cristais), e $K(T)$ que se relaciona com a taxa de cristalização global, pode indicar que seus valores

mais baixos em altas temperaturas são reflexos de uma velocidade de cristalização mais baixa. [6; 97].

Já na literatura, assim como mostrado nesse trabalho, Su *et al.* [98] e Li *et al.* [43; 99] relataram que o modelo de Ozawa falhou em descrever o comportamento da cristalização não-isotérmica do PLA em seus artigos, não predizendo o tipo de crescimento dos cristais (houve variação brusca de m com a temperatura), e também pela falta de linearidade dos gráficos produzidos. No primeiro o PLA era um compósito com negro de fumo modificado e os estudos de Li *et al.* tratavam de agentes nucleantes como o hexahidroftalato de dilítio ou fenilfosfonato de cálcio. Uma possível razão pela qual a cristalização não-isotérmica não conseguiu ser descrita pela equação de Ozawa nesses trabalhos é, provavelmente, devido as suposições imprecisas desse método, como o modo que trata da cristalização secundária, e da dependência da espessura lamelar na temperatura de cristalização [97; 100].



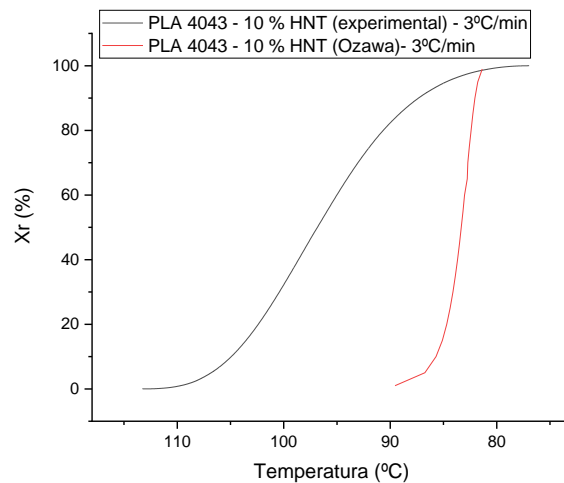


Figura 4.3.19 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função da temperatura de cristalização do modelo de Ozawa com os dados experimentais.

4.3.3 Modelo de Mo

O modelo de Mo relaciona a taxa de resfriamento com o tempo medido a partir do início do evento t à cristalinidade relativa constante, já que Jeziorny correlacionava cristalinidade relativa com tempo a taxa de resfriamento constante (e depois adicionava o efeito da taxa), e Ozawa usava temperatura constante. O método de Mo será apresentado a seguir e foi desenvolvido combinando os modelos Avrami e Ozawa, conforme expresso nas Equações (2.14), (2.15) e (2.16) [43; 47; 49].

$$\log(\Phi) = \log F(T) - \alpha \log(t) \quad (2.14)$$

$$F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m} \quad (2.15)$$

$$\alpha = n/m \quad (2.16)$$

Onde: n é o expoente de Avrami, m é o expoente de Ozawa, $K(T)$ é a função de resfriamento da temperatura de cristalização na equação de Ozawa e $F(T)$ é o valor da taxa de resfriamento a ser escolhido em um tempo de cristalização unitário quando o sistema tem a mesma cristalinidade, α é uma função que relaciona n e m que são valores ligados a dimensão de crescimento dos cristais do polímero [43; 47; 49; 100].

As Figuras 4.3.20 e 4.3.21 a seguir apresentam gráficos de $\log(\Phi)$ versus $\log(t)$ para as amostras estudadas, criados a partir dos dados de DSC (principalmente os das Figuras 4.3.5 e 4.3.6) e equações 2.14 e 3.3. Essas figuras são necessárias para extrair os dados que irão gerar o modelo de Mo. Há dois modos para se obter esses pontos, o primeiro se baseia no uso da equação polinomial gerada a partir das Figuras 4.3.5 e 4.3.6, para cada amostra em determinada taxa de resfriamento na equação é inserido o valor de X_r e se obtém o valor de t . O segundo método é feito a partir da interpolação dos dados experimentais próximos dos pontos de interesse.

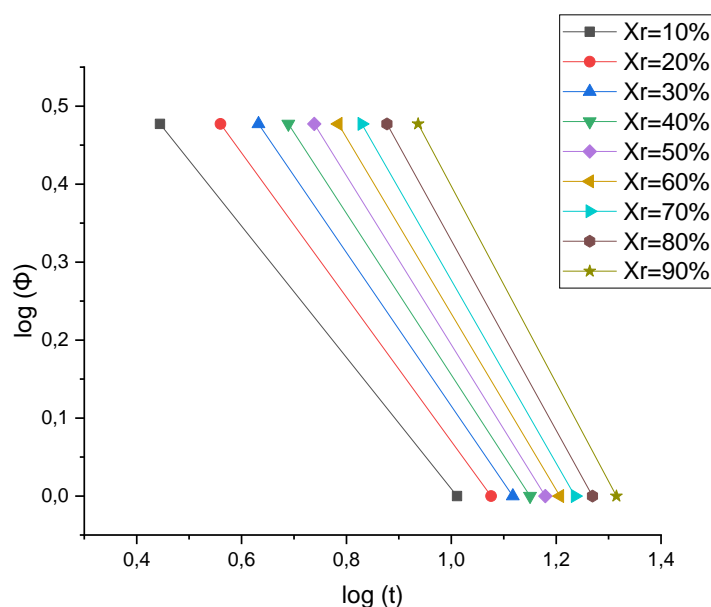
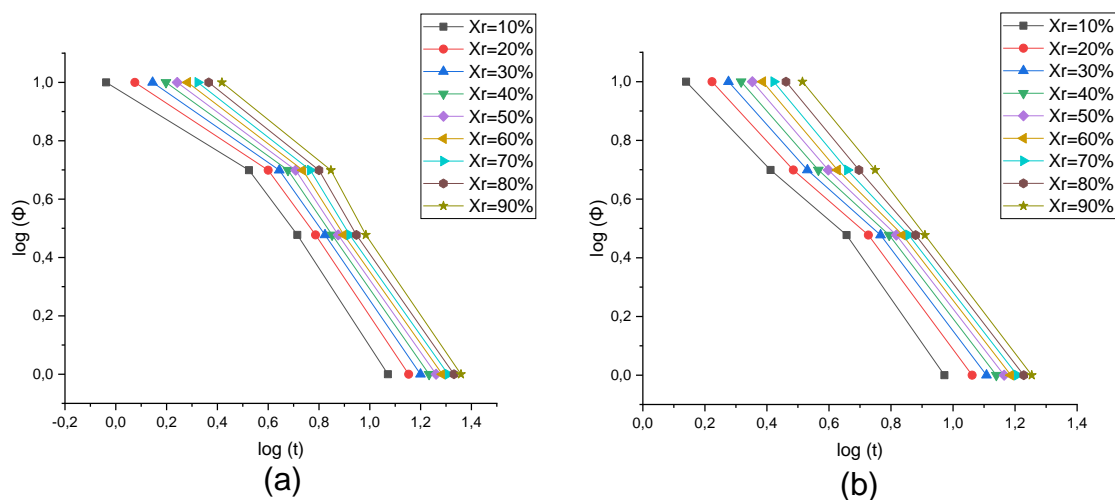


Figura 4.3.20 - Curvas de $\log(\Phi)$ em função de $\log(t)$ obtidas em diferentes X_r para o PLA 4043D com 10% de haloisita.



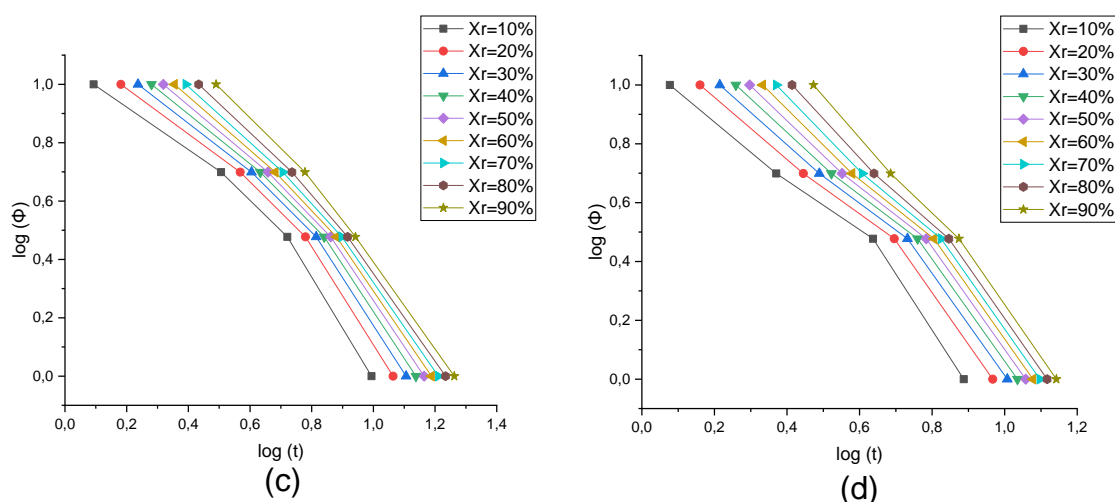


Figura 4.3.21 - Curvas de $\log(\Phi)$ em função de $\log(t)$ obtidas em diferentes X_r para o PLA 4032D: (a) 0% de halosita; (b) 2,5% de halosita; (c) 5% de halosita; (d) 10% de halosita.

A partir da regressão linear das curvas acima é possível obter os parâmetros de Mo: $\log(F(T))$ e α ($\log(F(T))$ é a constante e α é inclinação da reta). As Tabelas 4.10 e 4.11 a seguir apresentam esses parâmetros e ainda mostram valores altos para o R^2 o que indica que os dados das equações do ajuste linear concordam com os dados experimentais. A Tabela 4.10 apresenta os valores para o grade de PLA 4032D e a Tabela 4.11 para o grade 4043D.

Tabela 4.10 - Parâmetros de Mo para as amostras de PLA 4032D e seus nanocompósitos.

| Amostras | X_r (%) | $\log(F(T))$ | α | R^2 |
|-------------------|-----------|--------------|----------|-------|
| PLA 4032D 0%HNT | 10 | 1,0439 | 0,8800 | 0,937 |
| | 20 | 1,1416 | 0,9141 | 0,949 |
| | 30 | 1,2051 | 0,9405 | 0,957 |
| | 40 | 1,2559 | 0,9618 | 0,963 |
| | 50 | 1,3009 | 0,9809 | 0,966 |
| | 60 | 1,3445 | 0,9997 | 0,969 |
| | 70 | 1,3887 | 1,0184 | 0,971 |
| | 80 | 1,4401 | 1,0404 | 0,971 |
| | 90 | 1,5062 | 1,0667 | 0,969 |
| PLA 4032D 2,5%HNT | 10 | 1,1877 | 1,1809 | 0,988 |
| | 20 | 1,2779 | 1,1756 | 0,992 |

| | | | | |
|------------------|----|--------|--------|-------|
| | 30 | 1,3393 | 1,1867 | 0,994 |
| | 40 | 1,3905 | 1,2021 | 0,996 |
| | 50 | 1,4390 | 1,2208 | 0,997 |
| | 60 | 1,4864 | 1,2408 | 0,998 |
| | 70 | 1,5409 | 1,2676 | 0,999 |
| | 80 | 1,6076 | 1,3028 | 0,999 |
| | 90 | 1,7060 | 1,3565 | 1,000 |
| PLA 4032D 5%HNT | 10 | 1,1683 | 1,0791 | 0,949 |
| | 20 | 1,2639 | 1,1105 | 0,960 |
| | 30 | 1,3261 | 1,1325 | 0,967 |
| | 40 | 1,3774 | 1,1526 | 0,973 |
| | 50 | 1,4243 | 1,1726 | 0,977 |
| | 60 | 1,4703 | 1,1933 | 0,981 |
| | 70 | 1,5203 | 1,2178 | 0,985 |
| | 80 | 1,5811 | 1,2496 | 0,988 |
| | 90 | 1,6730 | 1,3005 | 0,991 |
| PLA 4032D 10%HNT | 10 | 1,1299 | 1,1883 | 0,966 |
| | 20 | 1,2284 | 1,2067 | 0,976 |
| | 30 | 1,2964 | 1,2317 | 0,979 |
| | 40 | 1,3554 | 1,2592 | 0,982 |
| | 50 | 1,4095 | 1,2865 | 0,983 |
| | 60 | 1,4630 | 1,3151 | 0,985 |
| | 70 | 1,5232 | 1,3507 | 0,987 |
| | 80 | 1,5996 | 1,3993 | 0,990 |
| | 90 | 1,7154 | 1,4757 | 0,993 |

Tabela 4.11 - Parâmetros de Mo para as amostras de PLA 4043D com 10% de haloisita.

| Amostras | Xr (%) | log (F(T)) | α | R ² |
|------------------|--------|------------|----------|----------------|
| PLA 4043D 10%HNT | 10 | 0,8515 | 0,8422 | 1,000 |
| | 20 | 0,9944 | 0,9241 | 1,000 |
| | 30 | 1,0991 | 0,9836 | 1,000 |
| | 40 | 1,1903 | 1,0349 | 1,000 |
| | 50 | 1,2772 | 1,0831 | 1,000 |
| | 60 | 1,3629 | 1,1291 | 1,000 |
| | 70 | 1,4497 | 1,1728 | 1,000 |
| | 80 | 1,5455 | 1,2177 | 1,000 |
| | 90 | 1,6588 | 1,2615 | 1,000 |

Usando as informações das tabelas acima é possível gerar curvas que mostram o comportamento de $\log(F(T))$ e α em relação à cristalinidade relativa (X_r) e esses gráficos são apresentados no Anexo A.

A partir das Figuras 8.3 e 8.4 (no Anexo A) foi possível fazer um ajuste polinomial para definir equações que estabelecem a relação do $\log(F(T))$ e α em função da cristalinidade relativa X_r , e essas equações e seus R^2 (apresentam valores altos, mostrando que os pontos concordam com as equações) são mostrados na Tabela 4.12 a seguir.

Tabela 4.12 - Equações de ajuste polinomial que descrevem os parâmetros $\log(F(T))$ e α de Mo em função de X_r para as diferentes amostras.

| PLA 4043D 10%HNT | PLA 4032D 0%HNT | PLA 4032D 2,5%HNT |
|---|---|--|
| $\log(F)=$ $-0,00001(X_r)^2+0,011(X_r)+0,765$ | $\log(F)=$ $-0,00002(X_r)^2+0,007(X_r)+0,9954$ | $\log(F)=$ $0,000005(X_r)^2+0,0054(X_r)+1,1547$ |
| $R^2 = 0,99$ | $R^2 = 0,99$ | $R^2 = 0,99$ |
| $\alpha =$ $-0,00002(X_r)^2+0,007(X_r)+0,7837$ | $\alpha =$ $-0,000005(X_r)^2+0,0027(X_r)+0,8593$ | $\alpha =$ $0,00003(X_r)^2-0,0009(X_r)+1,1859$ |
| $R^2 = 0,99$ | $R^2 = 0,99$ | $R^2 = 0,99$ |
| PLA 4032D 5%HNT | PLA 4032D 10%HNT | |
| $\log(F) =$ $-0,000002(X_r)^2+0,006(X_r)+1,1312$ | $\log(F) =$ $0,000009(X_r)^2+0,0058(X_r)+1,0947$ | |
| $R^2 = 0,99$ | $R^2 = 0,99$ | |
| $\alpha =$ $0,00001(X_r)^2+0,0014(X_r)+1,0727$ | $\alpha =$ $0,00003(X_r)^2+0,0005(X_r)+1,1862$ | |
| $R^2 = 0,99$ | $R^2 = 0,99$ | |

O parâmetro $F(T)$ deve ser dependente da cristalinidade relativa, segundo a teoria do modelo, já α deve ser independente ou ter pequena variação. Os valores de α nesse trabalho possuem variação muito pequena com X_r (isso ocorre, pois ambos os valores de n de Avrami e m de Ozawa, em sua maioria, indicam dimensão de crescimento tridimensionais para os cristais formados na cristalização) [43; 47; 49; 100]. Os valores de $F(T)$ e α das amostras aumentam com a cristalinidade relativa. Isso indica que a cristalinidade relativa dos compósitos pode ser aumentada acelerando a taxa de resfriamento e o grau de refinamento do cristal aumenta à medida que a cristalização progride. Ainda os valores de $F(T)$ aumentam sistematicamente

com o aumento da cristalinidade, conforme relatado por Liu *et al.* [43], indicando que para obter um maior grau de cristalinidade relativa deve ser utilizada uma maior taxa de resfriamento. Assim, α pode ser considerado fortemente dependente da taxa de resfriamento.

A partir das funções polinomiais obtidas na Tabela 4.12 e da equação (2.14) do modelo de Mo, foram feitos cálculos para estimar a cristalinidade relativa do modelo de Mo, ponto a ponto, para cada amostra e taxa de resfriamento disponível. Os valores calculados pelo modelo foram comparados com os obtidos experimentalmente e podem ser vistos nas figuras 4.3.22 a 4.3.26 a seguir.

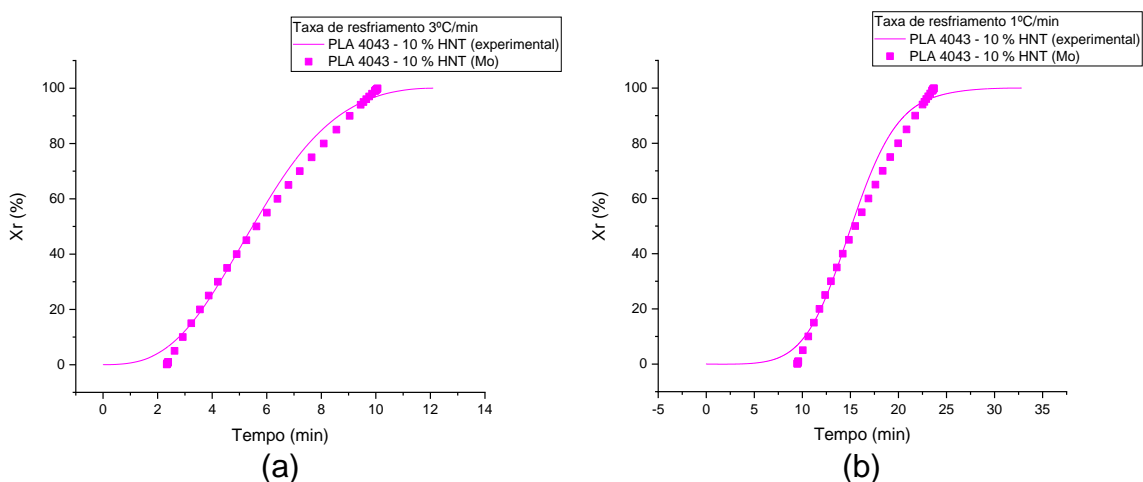
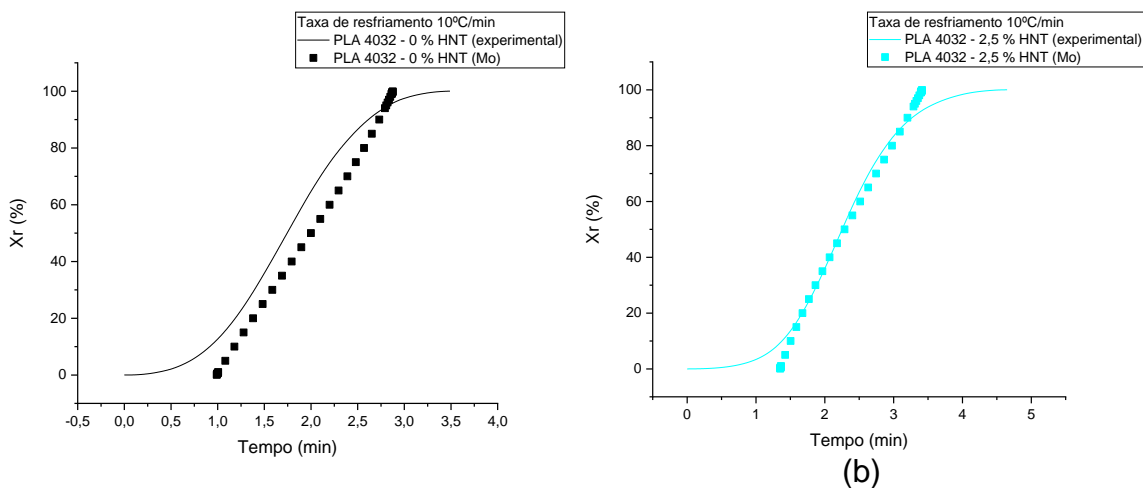


Figura 4.3.22 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na amostra PLA 4043D com 10% de haloisita: (a) Taxa de resfriamento 3°C/min; (b) Taxa de resfriamento 1°C/min.



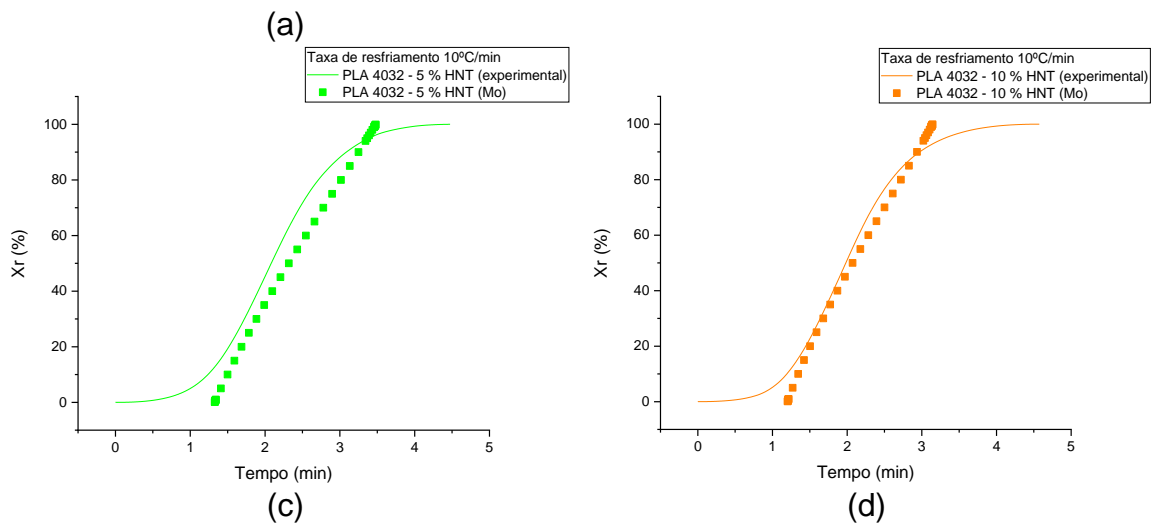


Figura 4.3.23 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na taxa de resfriamento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita.

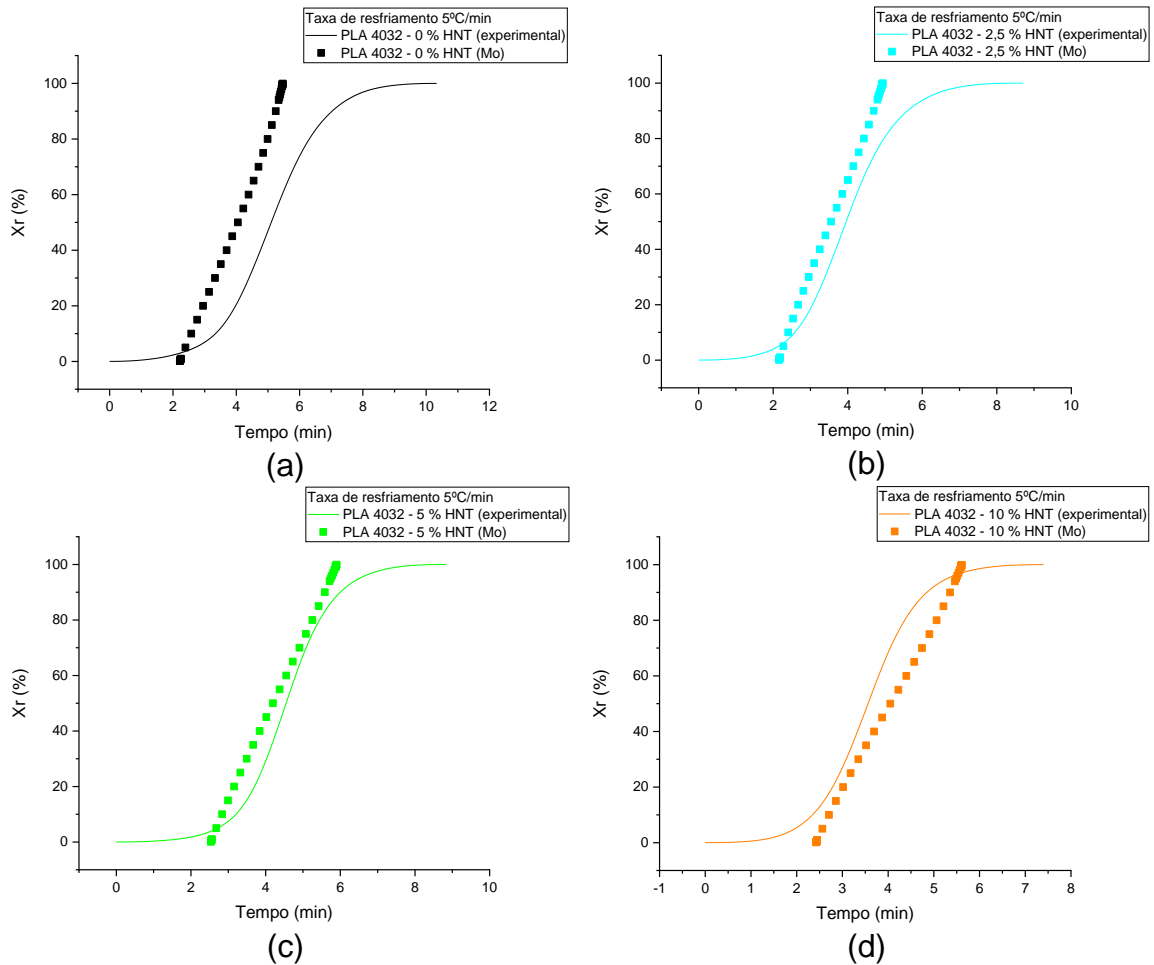


Figura 4.3.24 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na taxa de resfriamento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita.

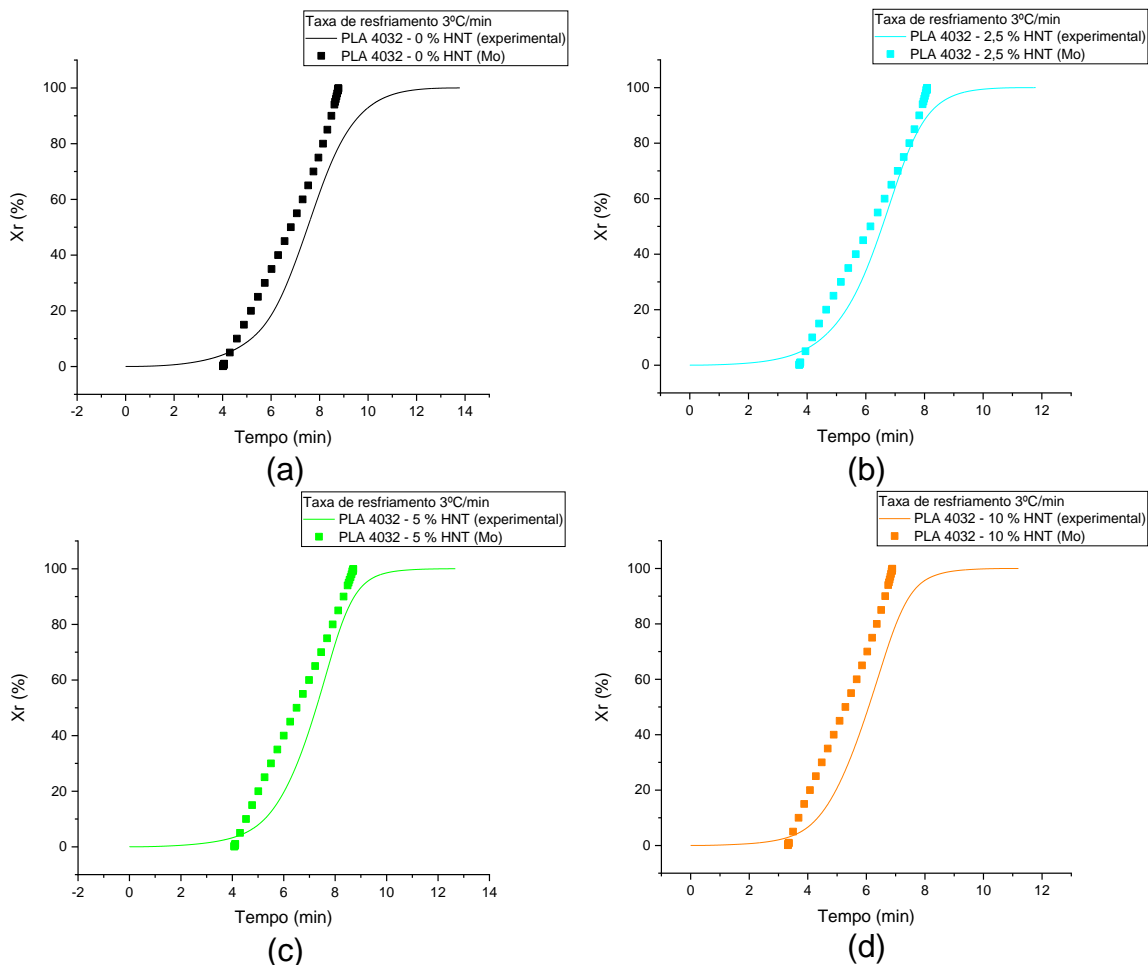


Figura 4.3.25 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na taxa de resfriamento $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita.

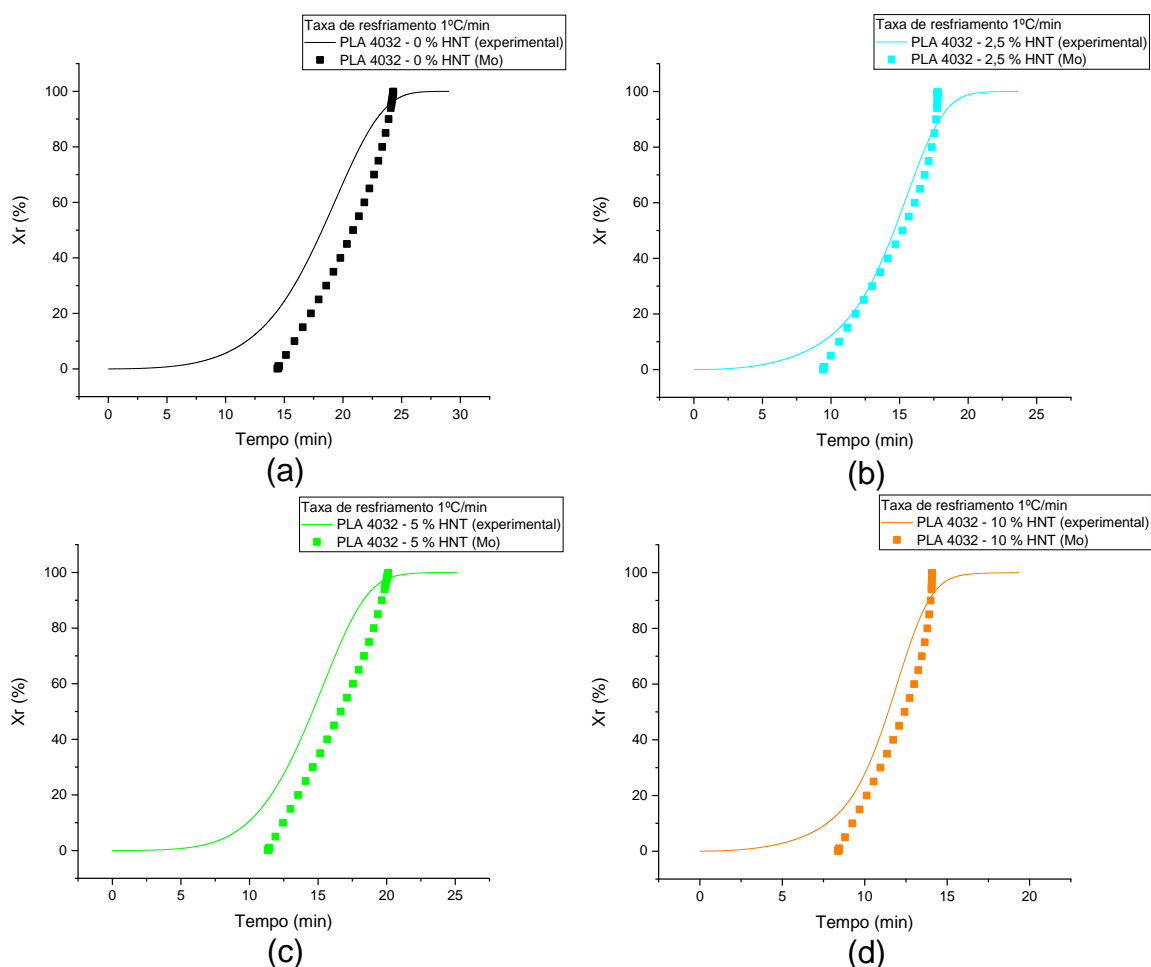


Figura 4.3.26 - Comparação entre a cristalinidade relativa X_r em função do tempo de cristalização do modelo de Mo com os dados experimentais na taxa de resfriamento 1°C/min: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita.

Os parâmetros de Mo não podem ser interpretados de forma direta, porém se voltarmos as Tabelas 4.10 e 4.11 e Figuras 4.3.22 e 4.3.26 podemos observar um crescimento tanto de $\log(F(T))$ quanto de α com o aumento da cristalinidade relativa (X_r) para todas as amostras. A partir do PLA 4032D puro e seus nanocompósitos foi possível observar que valores maiores de $\log(F(T))$ e α ocorrem com a presença de HNT. Ainda é possível indicar que os valores de $\log(F(T))$ se elevam com o aumento de X_r o que sugere que para um determinado tempo de cristalização são necessárias maiores taxas de

resfriamento para obter maior X_r , indicando que maiores taxas de cristalização ocorrem em maiores taxas de resfriamento [43; 47; 101].

Como se pode observar das figuras acima, o modelo de Mo produz resultados muito melhores que o modelo de Ozawa, mesmo com o número limitado de pontos. A faixa entre 10 e 90% de cristalinidade relativa possui uma correlação muito melhor que o restante do modelo de Mo, pois para o início e final da cristalização, o modelo não se adequa bem, já que a cristalização leva maior tempo, então existem mais pontos experimentais envolvidos causando uma discrepância maior com o modelo. E a comparação com o modelo de Jeziorny (que possui amplo número de pontos para ser gerado), mostra que Mo obtém resultados mais ajustados ao comportamento real do material, com exceção de algumas amostras na taxa de resfriamento $1^\circ\text{C}/\text{min}$ onde Jeziorny se mostrou mais capaz (como o PLA 4043D 10%HNT). Porém como mostrado na Figura 4.3.27, o modelo de Mo em alguns casos fica com discrepância relativa abaixo 10% (Δ é calculado pela subtração dos pontos X_r entre modelo e os pontos experimentais), e em outros pode ultrapassar de 25%, o que pode ser considerado muito alto, mas mesmo assim tem resultados muito melhores que os outros modelos. O método de Mo foi criado para corrigir as suposições inadequadas de Ozawa, como o modo a se tratar da cristalização secundária, da dependência da espessura lamelar na temperatura de cristalização, e da taxa de resfriamento constante ao longo de todo o processo de cristalização [97; 100].

Li *et al.* [43; 47; 99] relataram que o modelo de Mo descrevia os PLA com agentes nucleantes usados nesses artigos com sucesso, os agentes nucleantes eram hexahidroftalato de dilítio ou fenilfosfonato de cálcio ou PMA-Cd (fenilmalonato de cádmio). Assim, o modelo de Mo predizia bem a cristalização não-isotérmica do PLA nucleado nesses artigos.

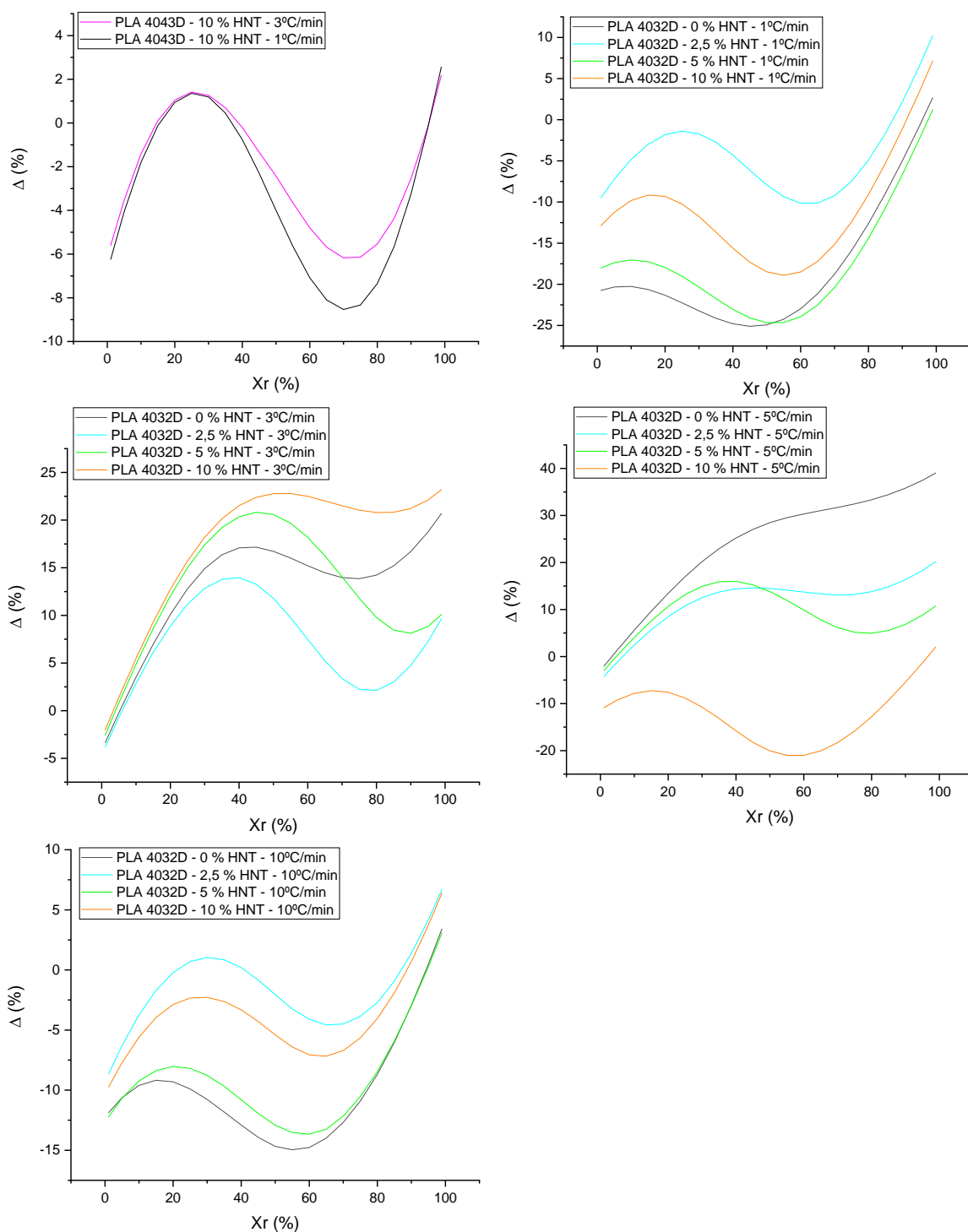


Figura 4.3.27 – Diferença dos valores de X_r entre os dados do modelo (M_0) e os experimentais em função da cristalinidade relativa para as diversas amostras.

4.3.4 Energia de ativação da cristalização

A energia de ativação da cristalização é geralmente calculada pela equação de Kissinger [102], porém Vyazovkin *et al.* [103-105] levantou uma grande preocupação em relação ao uso deste modelo para obter a energia de ativação em um resfriamento, já que a equação foi proposta para um procedimento de aquecimento significando um ϕ positivo que no resfriamento seria negativo, o que torna a equação matematicamente inválida (mesmo ainda sendo muito usada para fins de comparação, quando utilizada para comparar amostras produzidas a partir das mesmas matérias primas). Então para calcular valores confiáveis para o resfriamento o método isoconversional diferencial de Friedman pode ser aplicado, esse tipo de método usa diferentes taxas de resfriamento para obter dados sobre taxas variáveis em uma medida constante de conversão. Assim processos complexos podem ser detectados através de uma variação de energia de ativação efetiva com a conversão X_r [43; 47; 106-108]. A equação usada para esse método é mostrada a seguir:

$$\ln \left(\frac{dX_r}{dt} \right)_{X_r, \phi} = \text{constante} - \frac{\Delta E_x}{RT_x} \quad (4.1)$$

Onde: dX_r/dt é a taxa de cristalização instantânea em função do tempo para uma dada conversão X_r , R é a constante dos gases, ΔE_x é a energia de ativação efetiva para uma determinada conversão X_r , T_x é o conjunto de temperaturas relacionadas a uma dada conversão X_r a uma diferente taxa de resfriamento e ϕ é o símbolo que representa taxa de resfriamento.

A partir das Figuras 4.3.5 e 4.3.6 é possível obter a taxa de cristalização instantânea (dX_r/dt). E escolhendo diferentes cristalinidade relativas (de 10 a 90%), diferentes valores de dX_r/dt a um X_r específico relacionado a um T_x , é possível plotar um gráfico $\ln(dX_r/dt)$ versus $1000/T_x$ que a inclinação da regressão linear será igual a $-\Delta E_x/R$. As Figuras com os gráficos estão no Anexo A (Figuras 8.5 a 8.9).

A partir das Figuras 8.5 a 8.9 foi possível calcular os valores das energias de ativação efetivas para as diferentes cristalinidades relativas, e elas foram apresentadas na Tabela 4.13. Lembrando que ΔE_x é a soma das

energias de ativação para os processos de nucleação e crescimento de cristais.

Tabela 4.13 - Energia de ativação efetiva para cada cristalinidade relativa.

| Amostras | Xr (%) | $-\Delta E_x/R$ | ΔE_x (kJ/mol) | Amostras | Xr (%) | $-\Delta E_x/R$ | ΔE_x (kJ/mol) |
|-------------------|--------|-----------------|-----------------------|------------------|--------|-----------------|-----------------------|
| PLA 4032D 0%HNT | 10 | 14,378 | -119,5 | PLA 4043D 10%HNT | 10 | 37,877 | -314,9 |
| | 20 | 13,321 | -110,8 | | 20 | 36,865 | -306,5 |
| | 30 | 12,216 | -101,6 | | 30 | 37,097 | -308,4 |
| | 40 | 11,213 | -93,2 | | 40 | 34,93 | -290,4 |
| | 50 | 10,371 | -86,2 | | 50 | 29,803 | -247,8 |
| | 60 | 9,4876 | -78,9 | | 60 | 31,442 | -261,4 |
| | 70 | 8,4822 | -70,5 | | 70 | 24,284 | -201,9 |
| | 80 | 7,2583 | -60,3 | | 80 | 23,871 | -198,5 |
| | 90 | 6,0663 | -50,4 | | 90 | 15,686 | -130,4 |
| PLA 4032D 2,5%HNT | 10 | 14,479 | -120,4 | PLA 4032D 10%HNT | 10 | 14,836 | -123,4 |
| | 20 | 12,712 | -105,7 | | 20 | 11,726 | -97,5 |
| | 30 | 10,954 | -91,1 | | 30 | 9,7084 | -80,7 |
| | 40 | 9,4993 | -79,0 | | 40 | 8,3046 | -69,0 |
| | 50 | 8,3342 | -69,3 | | 50 | 7,2674 | -60,4 |
| | 60 | 7,1624 | -59,6 | | 60 | 6,2611 | -52,1 |
| | 70 | 5,8984 | -49,0 | | 70 | 5,0105 | -41,7 |
| | 80 | 4,7513 | -39,5 | | 80 | 3,7872 | -31,5 |
| | 90 | 3,4808 | -28,9 | | 90 | 2,5789 | -21,4 |
| PLA 4032D 5%HNT | 10 | 11,262 | -93,6 | | | | |
| | 20 | 10,409 | -86,5 | | | | |
| | 30 | 9,5795 | -79,6 | | | | |
| | 40 | 8,8386 | -73,5 | | | | |
| | 50 | 8,0499 | -66,9 | | | | |
| | 60 | 7,2027 | -59,9 | | | | |
| | 70 | 6,0944 | -50,7 | | | | |
| | 80 | 5,0002 | -41,6 | | | | |
| | 90 | 3,8811 | -32,3 | | | | |

Ao observar a Tabela 4.13 é possível observar que ΔE_x aumenta com a elevação de X_r . A seguir a Figura 4.3.28 mostra que todas as amostras têm aumento da energia de ativação com o aumento de X_r . Observando o PLA 4032D puro e seus compósitos com HNT foi possível verificar que a partir de 20% de cristalinidade, os maiores valores de energia pertencem as amostras com HNT (embora a variação de energia de ativação entre o PLA 4032D e seus compósitos não seja grande). O PLA 4043D também mostra um comportamento de crescimento de ΔE_x por toda a curva. Como a análise é feita no resfriamento, ΔE_x é negativo e caminha para o zero.

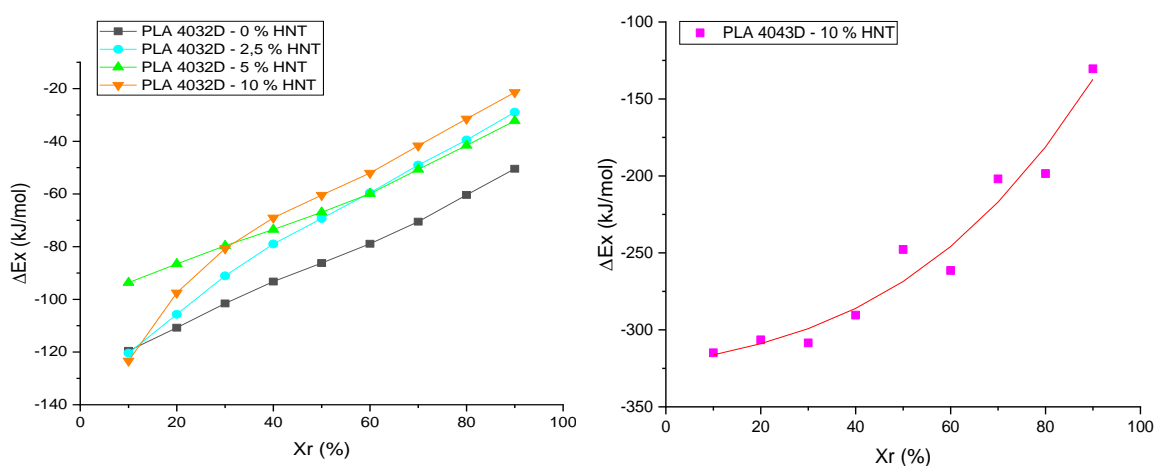


Figura 4.3.28 - Energia de ativação efetiva em função da cristalinidade relativa para as amostras de PLA.

A Figura 4.3.28 e a Tabela 4.13 permitiram observar que a energia de ativação é negativa para todas as cristalizações, já que todas as informações são coletadas para o resfriamento. No aquecimento, aumento da temperatura normalmente trás taxas de reação maiores, logo ΔE_x fica positivo (porém há alguns tipos de reações complexas que tendem a diminuir a sua taxa de reação com o aumento da temperatura). Mas esse ensaio é feito no resfriamento, a temperatura está diminuindo e a taxa do processo aumentando, por isso ΔE_x não é positiva, mesmo que com a diminuição da temperatura e aumento de X_r , ΔE_x tenda a aumentar [109; 110]. A fim de se observar o início da cristalização, as Figuras 8.10 a 8.14 foram plotadas (presentes no Anexo A) variando de 2,5 em 2,5% de X_r .

Ao observar as Figuras 8.10 a 8.14 (Anexo A) foi possível extrair seus dados mais importantes e os expor na Tabela 4.14, mostrando que as amostras têm ΔE_x ainda mais negativo no começo da cristalização, com exceção do comportamento do PLA 4043D que começa diminuindo e depois volta a aumentar (porém ele possui somente duas taxas de resfriamento relevantes, então seus dados tem menos confiabilidade). A Figura 4.3.29 apresenta os dados da Tabela 4.14 em forma de gráfico, indicando que algumas amostras têm um grande crescimento de ΔE_x no começo da cristalização.

Tabela 4.14 - Energia de ativação efetiva para valores baixos de cristalinidade relativa.

| Amostras | Xr (%) | $-\Delta E_x/R$ | ΔE_x (kJ/mol) |
|-------------------|--------|-----------------|-----------------------|
| PLA 4043D 10%HNT | 2,5 | 24,8 | -206,4 |
| | 5 | 31,2 | -259,5 |
| | 7,5 | 38,7 | -322,0 |
| | 10 | 37,9 | -314,9 |
| PLA 4032D 0%HNT | 2,5 | 15,6 | -129,7 |
| | 5 | 15,3 | -126,8 |
| | 7,5 | 14,7 | -122,0 |
| | 10 | 14,4 | -119,5 |
| PLA 4032D 2,5%HNT | 2,5 | 14,5 | -120,7 |
| | 5 | 14,8 | -123,4 |
| | 7,5 | 14,8 | -123,1 |
| | 10 | 14,5 | -120,4 |
| PLA 4032D 5%HNT | 2,5 | 12,6 | -104,5 |
| | 5 | 11,7 | -97,3 |
| | 7,5 | 11,3 | -94,0 |
| | 10 | 11,3 | -93,6 |
| PLA 4032D 10%HNT | 2,5 | 16,1 | -133,6 |
| | 5 | 16,3 | -135,8 |
| | 7,5 | 15,5 | -129,2 |

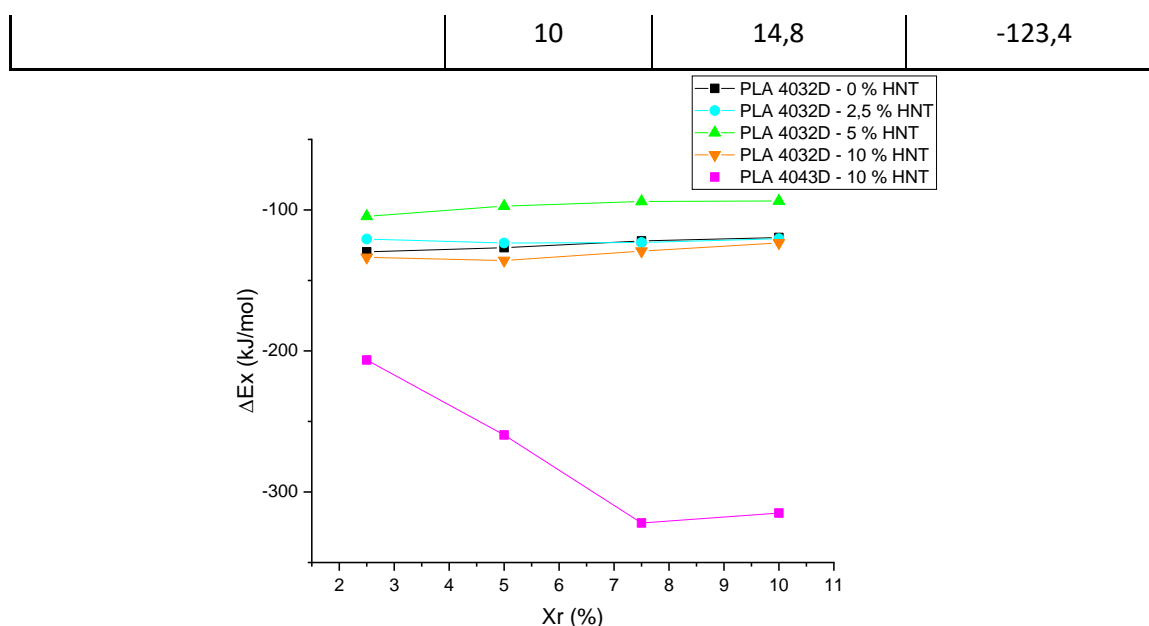


Figura 4.3.29 - Energia de ativação efetiva em função da cristalinidade relativa para cristalinidades baixas das amostras de PLA.

A energia de ativação efetiva da cristalização a partir do fundido assume valores negativos quando analisada no resfriamento contínuo. À medida que a temperatura cai ainda mais abaixo de T_m e o fundido se converte na fase cristalina, a energia de ativação efetiva aumenta para zero. O ponto em que ΔE_x muda para zero corresponde à temperatura da máxima taxa de crescimento dos cristais. Em termos simples, o sinal negativo de ΔE_x significa que o aumento da taxa de cristalização ocorre com a diminuição de temperatura [110]. A adição de mais carga (HNT) levou a um maior ΔE_x (mais perto de zero), e também aumentou a taxa de cristalização. O processo de cristalização é controlado por dois processos: nucleação e crescimento esferulítico [111]. Então, o efeito de nucleação parece ter sido predominante, já que os valores de ΔE_x continuaram negativos.

Agora, a fim de curiosidade, para comparar se o método de Kissinger [102] indicaria resultados corretos (ao comparar seus resultados com os do modelo de Friedman acima). A equação de Kissinger é apresentada a seguir:

$$\frac{d[\ln(\phi/r_c^{p2})]}{d(1/T_c^p)} = \frac{-\Delta E}{R} \quad (4.2)$$

Onde T_c^p é a temperatura de pico da cristalização, ϕ é a taxa de resfriamento e R é a constante universal dos gases. O valor de ΔE pode ser obtido da inclinação da curva de $\ln(\phi/T_c^{p2})$ versus $1/T_c^p$.

A Figura 8.15 (no Anexo A) mostra os gráficos de Kissinger e a Tabela 4.15 a seguir o valor da energia de ativação obtidos. É possível observar a partir da tabela que os valores dos compósitos do PLA 4032D tem valores de ΔE maiores que o do PLA puro, porém muito próximos (os dados têm coerência com os dados de do modelo de Friedman), já o PLA 4043D tem energia mais acima que o 4032D. A título de comparação ao usar módulo em ΔE , como mostrado em muitos estudos [7; 43; 47] os dados de Kissinger mostram que os compósitos tem taxa de cristalização maior que o do PLA puro, corroborando com os outros dados de DSC. Então, $|\Delta E|$ maior indica favorecimento na cristalização, aumentando a taxa de cristalização dos compósitos, concluindo assim que a HNT abaixou a energia de ativação do processo (agiu como um agente nucleante).

Tabela 4.15 - Energia de ativação para as amostras calculadas a partir da equação de Kissinger.

| Amostras | $-\Delta E_x/R$ | ΔE_x (kJ/mol) |
|-------------------|-----------------|-----------------------|
| PLA 4043D 10%HNT | 14,9 | -123,9 |
| PLA 4032D 0%HNT | 15,5 | -128,8 |
| PLA 4032D 2,5%HNT | 13,4 | -111,2 |
| PLA 4032D 5%HNT | 14,9 | -124,1 |
| PLA 4032D 10%HNT | 12,7 | -105,9 |

4.3.5 Atividade de nucleação

Dobreba e Gutzow [112; 113] introduziram um modelo semi-empírico para a determinação da atividade de nucleação, AN, de cargas (substratos diferentes da matriz) em fundidos de polímero a partir de medições DSC. AN é um fator que determina se a nucleação diminui quando o polímero não está mais puro. Assim se AN está perto de zero a carga é extremamente ativa, já quando AN está próximo de um é considerada inerte. A atividade de nucleação pode ser calculada pela equação a seguir [112-114]:

$$AN = B^*/B \quad (4.3)$$

Onde: B é um parâmetro que pode ser determinado pela inclinação da curva $\ln(\phi)$ versus $1/\Delta T_p^2$, ΔT_p é o super-resfriamento (*undercooling*) que pode ser definido por $T_m - T_c^p$, ϕ é a taxa de resfriamento e B^* é a forma que B assume quando o polímero deixa de ser puro (compósito) [114]. A equação a seguir é a origem da curva necessária para determinar B e B^* :

$$\ln(\phi) = \text{constante} - \frac{B}{\Delta T_p^2} \quad (4.4)$$

A equação (4.4) deve ser usada para taxas de resfriamento até $10^\circ\text{C}/\text{min}$, pois acima disso ocorrem desvios da linearidade necessária para o funcionamento desse modelo [114]. A Figura 4.3.30 mostra as curvas necessárias para a obtenção de B e B^* , todos os dados obtidos na Tabela 4.16 tem R^2 com valores altos. Podemos observar que os valores de AN para os compósitos foram menores que 1, mostrando que agem como agentes nucleantes, apesar de seu efeito não ser muito forte.

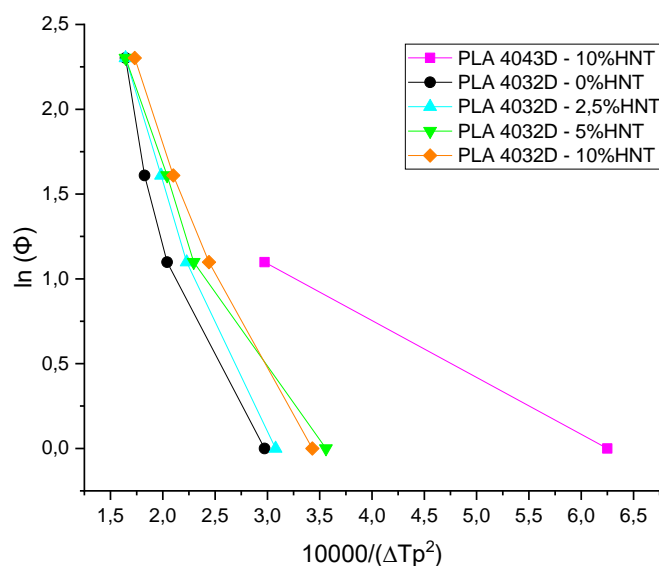


Figura 4.3.30 – Gráfico de $\ln(\phi)$ versus $10000/\Delta T_p^2$ para as amostras cristalizadas no resfriamento.

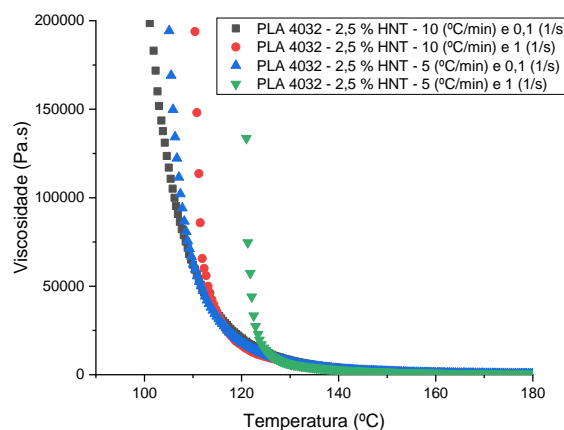
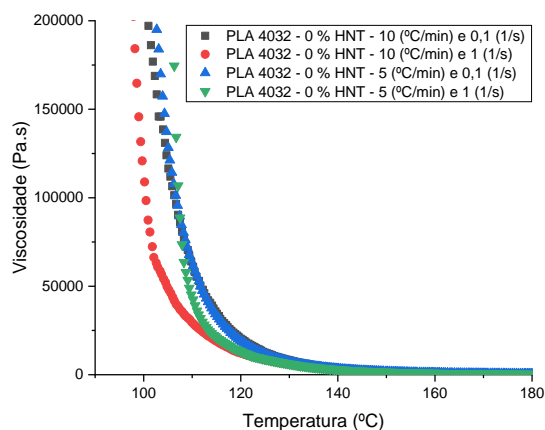
Tabela 4.16 – Atividade de nucleação das amostras.

| Amostras | B | AN | R ² |
|---------------------|-------|-------|----------------|
| PLA 4043D - 10%HNT | 0,335 | - | 1,00 |
| PLA 4032D - 0%HNT | 1,587 | 1,000 | 0,93 |
| PLA 4032D - 2,5%HNT | 1,572 | 0,990 | 0,98 |
| PLA 4032D - 5%HNT | 1,147 | 0,723 | 0,96 |
| PLA 4032D - 10%HNT | 1,319 | 0,831 | 0,98 |

O PLA possui cristalização lenta, e mesmo que a HNT haja como agente nucleante, ainda assim, seria possível manter o PLA com baixa cristalinidade, como mostrado nessa análise de DSC (com o comportamento do PLA em diferentes taxas de resfriamento, indicando que somente taxas de resfriamento muito lentas levariam a sua cristalização completa).

4.4 Cinética de cristalização não-isotérmica induzida por fluxo cisalhante

Alguns processos de conformação, como a manufatura aditiva, causam a orientação das cadeias poliméricas através do fluxo de cisalhamento, assim afetando a cinética e morfologia da cristalização polimérica. As Figuras 4.4.1 e 4.4.2 a seguir apresentam os resultados obtidos por reometria que elucidam a cristalização não-isotérmica induzida por fluxo cisalhante. As amostras de PLA 4032D e 4043D puros e seus compósitos com 2,5; 5 e 10% de HNT foram ensaiados em diferentes taxas de resfriamento (5 e 10°C/min) e diferentes taxas de cisalhamento (0,1 e 1 s⁻¹).



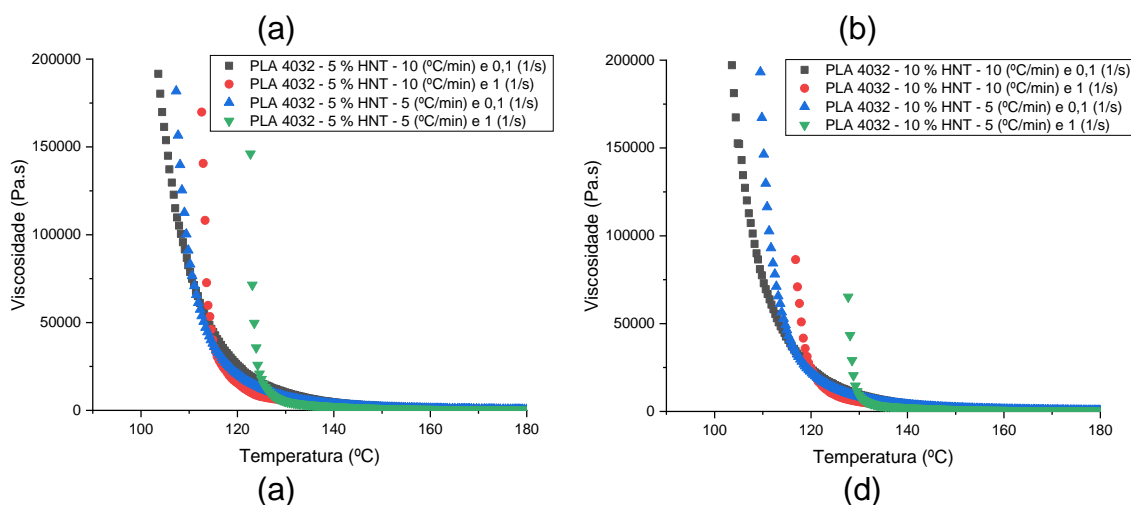


Figura 4.4.1 - Curvas de viscosidade em função da temperatura para a cristalização não-isotérmica sob fluxo do PLA 4032D com taxa de resfriamento 5°C/min ou 10°C/min e taxa de cisalhamento de 0,1 s⁻¹ ou 1,0 s⁻¹: (a) PLA 4032D com 0% de haloisita; (b) PLA 4032D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4032D com 5% de haloisita; (d) PLA 4032D com 10% de haloisita.

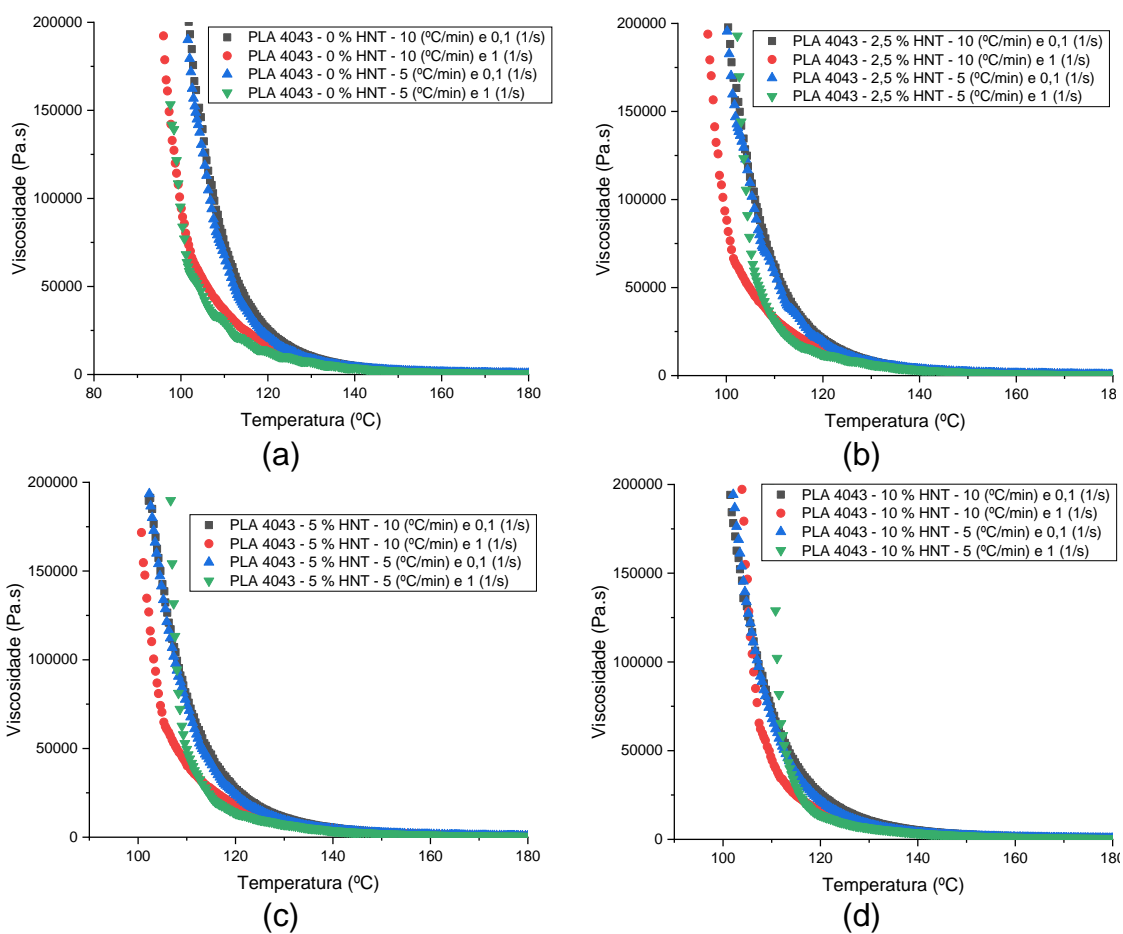


Figura 4.4.2 - Curvas de viscosidade em função da temperatura para a cristalização não-isotérmica sob fluxo do PLA 4043D com taxa de resfriamento 5°C/min ou 10°C/min e taxa de cisalhamento de 0,1 s⁻¹ ou 1,0 s⁻¹: (a) PLA 4043D com 0% de haloisita; (b) PLA 4043D com 2,5% de haloisita; (c) PLA 4043D com 5% de haloisita; (d) PLA 4043D com 10% de haloisita.

Todas as amostras analisadas tiveram aumento de viscosidade com a diminuição da temperatura em todas as situações observadas. Porém o ensaio só termina após ocorrer um aumento brusco na viscosidade, já que isso caracteriza o ponto aonde os cristais do polímero chegam a um tamanho crítico que a partir daí o material passa a se comportar analogamente a um sólido. A Tabela 4.17 apresenta as temperaturas T_{CNI} para todas as amostras e situações estudadas, essa temperatura é o ponto indicado acima, onde o material viscoso passa a agir similarmente a um sólido.

Tabela 4.17 - Temperaturas de cristalização não-isotérmica (T_{CNI}) para o PLA 4032D e PLA 4043D, obtidos por reometria em diferentes taxas de resfriamento e cisalhamento.

| Amostras | Haloisita (%m) | Taxa de resfriamento (°C/min) | Taxa de cisalhamento (s ⁻¹) | T_{CNI} (°C) |
|-----------|----------------|-------------------------------|---|----------------|
| PLA 4032D | 0 | 10 | 0,1 | 115,3 |
| PLA 4032D | | | 1 | 110,6 |
| PLA 4032D | | 5 | 0,1 | 115,5 |
| PLA 4032D | | | 1 | 112,5 |
| PLA 4032D | 2,5 | 10 | 0,1 | 113,4 |
| PLA 4032D | | | 1 | 117,8 |
| PLA 4032D | | 5 | 0,1 | 115,0 |
| PLA 4032D | | | 1 | 124,6 |
| PLA 4032D | 5 | 10 | 0,1 | 117,3 |
| PLA 4032D | | | 1 | 120,5 |
| PLA 4032D | | 5 | 0,1 | 118,3 |
| PLA 4032D | | | 1 | 126,2 |
| PLA 4032D | 10 | 10 | 0,1 | 117,3 |
| PLA 4032D | | | 1 | 124,3 |
| PLA 4032D | | 5 | 0,1 | 118,8 |
| PLA 4032D | | | 1 | 129,9 |
| PLA 4043D | 0 | 10 | 0,1 | 116,6 |
| PLA 4043D | | | 1 | 113,4 |
| PLA 4043D | | 5 | 0,1 | 115,0 |
| PLA 4043D | | | 1 | 111,1 |
| PLA 4043D | 2,5 | 10 | 0,1 | 116,4 |
| PLA 4043D | | | 1 | 111,8 |
| PLA 4043D | | 5 | 0,1 | 115,5 |
| PLA 4043D | | | 1 | 111,8 |
| PLA 4043D | 5 | 10 | 0,1 | 116,5 |
| PLA 4043D | | | 1 | 114,1 |
| PLA 4043D | | 5 | 0,1 | 114,5 |
| PLA 4043D | | | 1 | 115,9 |
| PLA 4043D | 10 | 10 | 0,1 | 114,7 |
| PLA 4043D | | | 1 | 113,9 |
| PLA 4043D | | 5 | 0,1 | 115,5 |
| PLA 4043D | | | 1 | 116,7 |

Ao comparar as T_{CNI} para o PLA 4043D e seus nanocompósitos é possível observar que os valores estão muito próximos mesmo para as

diferentes taxas de resfriamento e taxas de cisalhamento, com um levíssimo aumento de T_{CNI} para a taxa de resfriamento mais alta (10°C/min), e uma pequena queda de T_{CNI} , na maioria das amostras, quando há aumento na taxa de cisalhamento.

Já para o PLA 4032D e seus nanocompósitos, na maioria das amostras com exceção do PLA puro (os valores estão bem próximos aos do PLA 4043D), há um aumento na T_{CNI} quando a taxa de cisalhamento aumenta e quando a taxa de resfriamento diminui (a variação aqui é bem maior que no PLA 4043D, podendo ser maior que 10°C com o aumento da taxa de cisalhamento).

Os resultados do PLA 4043D e seus nanocompósitos e do PLA 4032D puro, podem indicar que nem a mudança de taxa de resfriamento nem a mudança de taxa de cisalhamento possibilita grande variação na cristalização, já que os valores de T_{CNI} estão muito próximos. Agora para os compósitos do 4032D é possível observar que uma maior taxa de cisalhamento diminui o tempo de cristalização (ocorre no resfriamento e maiores temperaturas indicam que os cristais atingiram tamanho crítico em menores tempos) levando a um aumento na taxa de cristalização. Assim é admissível dizer que o aumento da taxa de cisalhamento favorece a cristalização do material, provavelmente orientando as moléculas e permitindo a formação de núcleos cristalinos mais facilmente. Já a maior porcentagem de isômero D (no PLA 4043D) parece agir como uma heterogeneidade física que impede a orientação total das cadeias poliméricas dos domínios cristalinos sob tensão, dificultando a cristalização do material [115].

O reômetro de placas paralelas permite aplicar uma taxa de cisalhamento de no máximo 1 s^{-1} , acima disso ocorre desacoplamento das placas paralelas [7], porém esse valor de taxa parece muito baixo ao ser comparado com o valor da taxa de cisalhamento aplicada por alguns métodos de conformação como a impressão 3D. Com o aumento de 0,1 para 1 s^{-1} já foi possível notar um grande aumento na T_{CNI} , então com a taxa de cisalhamento de uma impressora 3D, o efeito da HNT poderia se tornar irrisório, pois a orientação das cadeias teria um efeito muito maior na cristalização do polímero.

A Tabela 4.18 apresenta a comparação entre a temperatura de cristalização final do DSC (sem fluxo) com a temperatura de cristalização com fluxo (T_{CNI}). É notório que a temperatura sem fluxo é muito menor, significando que necessita de maior tempo para cristalização e tem menor taxa de cristalização que com a presença de fluxo cisalhante. O PLA 4043D não está presente na tabela, pois nas taxas de resfriamento de 5 e 10°C/min (sem fluxo, no DSC) não houve cristalização no resfriamento.

Tabela 4.18 – Comparação entre T_{CNI} (com fluxo cisalhante) e a temperatura de cristalização do DSC (sem fluxo).

| Amostras | Haloisita (%m) | Taxa de resfriamento (°C/min) | Taxa de cisalhamento (s ⁻¹) | T_{CNI} (°C) | Temperatura de cristalização - DSC (°C) |
|-----------|----------------|-------------------------------|---|----------------|---|
| PLA 4032D | 0 | 10 | 0,1 | 115,3 | 105 |
| PLA 4032D | | | 1 | 110,6 | |
| PLA 4032D | | 5 | 0,1 | 115,5 | 105 |
| PLA 4032D | | | 1 | 112,5 | |
| PLA 4032D | 2,5 | 10 | 0,1 | 113,4 | 104 |
| PLA 4032D | | | 1 | 117,8 | |
| PLA 4032D | | 5 | 0,1 | 115 | 107 |
| PLA 4032D | | | 1 | 124,6 | |
| PLA 4032D | 5 | 10 | 0,1 | 117,3 | 104 |
| PLA 4032D | | | 1 | 120,5 | |
| PLA 4032D | | 5 | 0,1 | 118,3 | 108 |
| PLA 4032D | | | 1 | 126,2 | |
| PLA 4032D | 10 | 10 | 0,1 | 117,3 | 105 |
| PLA 4032D | | | 1 | 124,3 | |
| PLA 4032D | | 5 | 0,1 | 118,8 | 109 |
| PLA 4032D | | | 1 | 129,9 | |

O trabalho de Sanchez *et al.* [7] que estudou PLA comercial com e sem pigmentos concluiu que a aplicação de um fluxo induz a cristalização do material em temperaturas mais elevadas.

5 CONCLUSÕES

A análise de TGA mostra que a presença de haloisita não causou mudança brusca na estabilidade térmica, não afetando as temperaturas de decomposição. Porém a maior quantidade de isômero D afetou as temperaturas de decomposição, levando o PLA 4043D com maior porcentagem de D a ter menores temperaturas de decomposição.

Os estudos reológicos desses nanocompósitos de PLA em regime permanente, dinâmico e de recuperação elástica apontaram que a HNT não leva a grandes alterações nas propriedades elásticas em regime permanente e de recuperação elástica. Todas amostras apresentaram comportamento viscoso predominante (mostrado pelo regime oscilatório e fluência/recuperação elástica).

Através de análise de DSC foi possível estudar não só nas propriedades térmicas, mas também na cinética de cristalização. Os resultados mostraram que o PLA 4032D com menor quantidade de isômero D (1,5%) tem maior facilidade para organizar suas cadeias moleculares, e a adição de HNT nesse PLA age como agente nucleante favorecendo a cristalização. Porém, no PLA 4043D a carga só consegue agir como agente nucleante na taxa de resfriamento de 1°C/min, para outras taxas mais altas a maior porcentagem de isômero D (5%) consegue impedir a ação da HNT. Assim, o resultado do processamento de um compósito de PLA 4043D seria essencialmente amorfo, isso ocorreria até em processos mais lentos como a manufatura aditiva.

Nesse estudo também foram aplicados diversos modelos para compreender a cinética de cristalização, e o modelo de Mo apresentou o resultado que mais se encaixa na cristalização não-isotérmica do PLA, isso se deve possivelmente ao fato do método se basear em suposições mais complexas, como o modo que a cristalização secundária ocorre, a dependência da espessura lamelar na temperatura de cristalização, e a taxa de resfriamento tratada como variável ao longo de todo o processo de cristalização. Mesmo não sendo o melhor modelo, Jeziorny foi capaz de indicar que o crescimento dos

cristais do PLA é majoritariamente tridimensional, o que é corroborado pelo modelo de Mo.

A avaliação da energia de ativação sugere que a HNT favorece o aumento da taxa de cristalização e que a nucleação foi o processo predominante.

A avaliação da cinética de cristalização induzida por fluxo permitiu observar que a ação do fluxo pode levar à cristalização do material em temperaturas mais altas, o que sugere que nesses casos há uma facilitação no estiramento das cadeias poliméricas o que induz a cristalização.

Por fim, este estudo conclui que a porcentagem de estereoisômero D tem um grande efeito na cristalização, podendo impedi-la em diversas condições. Em alguns casos podemos perceber que a carga HNT perde sua capacidade como agente nucleante nas amostras de PLA 4043D, devido a maior porcentagem de isômero D neste grade.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilizar os filamentos produzidos neste trabalho para impressão de corpos de prova (manufatura aditiva), e depois analisar as propriedades térmicas, reológicas mecânica e biológica desses corpos.
- Aprofundar o estudo da cinética de cristalização, usando diferentes taxas de resfriamento no DSC e uma maior quantidade delas também, para gerar mais dados e testar se os modelos se tornam mais eficientes (principalmente o de Ozawa).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANDROSCH R., SCHICK C., DI LORENZO M.L. Kinetics of Nucleation and Growth of Crystals of Poly(l-lactic acid). In: Di Lorenzo M.; Androsch R. (Org.). Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid), Cham: Springer, 2018 (Advances in polymer science, 279). ISBN 978-3-319-64230-7, p. 235–272.
- [2] PUCHALSKI, Michał; KWOLEK, Sylwia; SZPARAGA, Grzegorz; CHRZANOWSKI, Michał; KRUCIŃSKA, Izabella. Investigation of the Influence of PLA Molecular Structure on the Crystalline Forms (α' and α) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres. *Polymers*, v. 9, n. 12, p. 18, 2017. doi:10.3390/polym9010018.
- [3] YUAN, P.; TAN, D.; ANNABI-BERGAYA, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*. Vol.112–113. 75–93.2015.
- [4] Wu, Wei & Cao, Xianwu & Zhang, Yijun & He, Guangjian. (2013). Polylactide/halloysite nanotube nanocomposites: Thermal, mechanical properties, and foam processing. *Journal of Applied Polymer Science*. 130. 10.1002/app.39179.
- [5] Liu, Mingxian & Zhang, Yun & Zhou, Changren. (2013). Nanocomposites of halloysite and polylactide. *Applied Clay Science*. s 75–76. 52–59. 10.1016/j.clay.2013.02.019.
- [6] BEATRICE, Cesar Augusto Gonçalves. Caracterização estrutural e monitoramento ótico da cristalização de nanocompósitos de polietileno de alta densidade com partículas de diferentes geometrias durante a moldagem por injeção. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2014. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/ufscar/7414/1/TeseCAGB.pdf>>. Acesso em: 08 jan. 2020.

- [7] SANCHEZ, L. C. Avaliações e correlações das propriedades reológicas, mecânicas e de cinética de cristalização de polímeros utilizados em processo de impressão 3d por FFF. 2018. 268 p. Dissertação (Mestrado) - UFSCar, São Carlos, 2018.
- [8] LONG, Yu; SHANKS, Robert A.; STACHURSKI, Zbigniew H. Kinetics of Polymer Crystallisation. *Progress in Polymer Science*, v. 20, n. 4, p. 651–701, 1995. doi:10.1016/0079-6700(95)00002-W
- [9] BOURQUE, Alexander Jules. Molecular modeling of polymer crystallization and the effect of nucleating agents. Cambridge, Massachusetts, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1721.1/111416>>.
- [10] SAEIDLOU, Sajjad; HUNEULT, Michel A.; LI, Hongbo; PARK, Chul B. Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 12, p. 1657–1677, 2012. doi:10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.
- [11] Alexis, Frank. (2005). Factors affecting the degradation and drug-release mechanism of poly(lactic acid) and poly[(lactic acid)-co-(glycolic acid)]. *Polymer International*. 54. 36 - 46. 10.1002/pi.1697.
- [12] Sin, L.T.; Rahmat, Abdul; Rahman, W.A.W.A.. (2012). Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications. *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*. 1-341.
- [13] Garlotta, D., 2001. A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Environ.* 9, 63-84.
- [14] Velde, Kathleen & Kiekens, P. (2002). Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer Testing*. 21. 433-442. 10.1016/S0142-9418(01)00107-6.
- [15] Saeidlou, Sajjad & Huneault, Michel & Li, Hongbo & Park, C.B.. (2012). Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*. 37. 1657–1677. 10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.

- [16] Zhou, Q. & Xanthos, M.. (2008). Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides. *Polymer Degradation and Stability*. 93. 1450-1459. 10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.014.
- [17] Gorrasi, Giuliana & Pantani, Roberto. (2013). Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. *Polymer Degradation and Stability*. 98. 1006-1014. 10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.005.
- [18] Speranza, V. & De Meo, Annarita & Pantani, Roberto. (2014). Thermal and hydrolytic degradation kinetics of PLA in the molten state. *Polymer Degradation and Stability*. 100. 10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.031.
- [19] Taubner, V. & Shishoo, Roshan. (2001). Influence of processing parameters on the degradation of poly(L-lactide) during extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. 79. 2128 - 2135. 10.1002/1097-4628(20010321)79:12<2128::AID-APP1020>3.0.CO;2-#.
- [20] Alexis, Frank. (2005). Factors affecting the degradation and drug-release mechanism of poly(lactic acid) and poly[(lactic acid)-co-(glycolic acid)]. *Polymer International*. 54. 36 - 46. 10.1002/pi.1697.
- [21] Miyajima M, Koshika A, Okada JI, Kusai A, Ikeda M. Factors influencing the diffusion-controlled release of papaverine from poly (l-lactic acid) matrix. *J Control Release*. 1998;56:85–94.
- [22] Miyajima M, Koshika A, Okada JI, Ikeda M. Effect of polymer/basic drug interactions on the two-stage diffusion-controlled release from a poly(-lactic acid) matrix. *J Control Release*. 1999;61:295–304.
- [23] Tjong, S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R*, v. 53, p. 73-197, 2006.

- [24] Avérous, L.; Pollet, E. Environmental silicate nano-biocomposites. London: Springer, 2012.
- [25] Lotti, C.; Isaac, C. S.; Branciforti, M. C.; Alves, R. M. V., Liberman, S.; Bretas, R. E. S. Rheological, mechanical and transport properties of blown films of high density polyethylene nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 44, p. 1346-1357, 2008.
- [26] Dennis, H. R.; Hunter, D. L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J. L.; Cho, J. W.; Paul, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9513-9522, 2001.
- [27] Marini, J.; Bretas, R. E. S. Influence of shape and surface modification of nanoparticle on the rheological and dynamic-mechanical properties of polyamide 6 nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, v. 53, p. 1512-1528, 2013.
- [28] Neto, F. L.; Pardini, L. C. *Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia*. Blucher, 2006.
- [29] S. Manrich, *Processamento de Polímeros*, São Paulo: Editora Artliber, 2005.
- [30] LU, C.; MAI, Y. W. Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites. *Physical Review Letters*, v. 95, 088303, 2005.
- [31] LOPES, A. C.; MARTINS, P.; LANCEROS-MENDEZ, S. Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: Present status, applications and future trends. *Progress in Surface Science*, v. 89, p. 239-277, 2014.
- [32] DELL'ANNO, G. Development of a new class of hybrid reinforced thermoplastic composites based on nanoclays and woven glass fibres. *Tese (Tesi di Laurea)*, Università di Pisa, 2004.

- [33] BARRIENTOS-RAMÍREZ, S.; OCA-RAMÍREZ, G. M.; RAMOSFERNÁNDEZ, E. V.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; PASTOR-BLAS, M. M.; GONZÁLEZ-MONTIEL, A. Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. *Applied Catalysis A: General*, v. 406, p. 22-33, 2011.
- [34] Shiviari, Z. & Oromiehie, Abdulrasoul. (2020). Effect of Potassium Sorbate on the Mechanical and Thermal Behaviors of Multi-blends Based on LLDPE/LDPE/PLA with PE-g-MA as Compatibilizer. 10.1007/978-3-030-45085-4_15.
- [35] Pasbakhsh, Pooria & Ismail, Hanafi & Mohd Noor, Ahmad Fauzi & Bakar, Azhar. (2009). Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. *Polymer Testing*. 28. 548-559. 10.1016/j.polymertesting.2009.04.004.
- [36] Vergaro, V.; Abdullayev, E.; Lvov, Y. M.; Zeitoun, A.; Congolani, R.; Rinaldi, R.; Leporatti, S. Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes. *Biomacromolecules*, v. 11, p. 820-826, 2010.
- [37] Guo, Jianhua & Qiao, Junxia & Zhang, Xin. (2016). Effect of an alkali-modified halloysite on PLA crystallization, morphology, mechanical, and thermal properties of PLA/halloysite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 133. 10.1002/app.44272.
- [38] Dong, Y.; Marshall, J.; Haroosh, H, J.; Mohammadzadehmoghadam, S.; Liu, D.; Qi, X.; Lau, K. T. Polylactic acid (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: influence of HNT content and modification. *Composites: Part A*, v. 76, p. 28-36, 2015.
- [39] Ning, Nan-ying & Yin, Qin-jian & Luo, Feng & Zhang, Qin & Du, Rongni. (2007). Crystallization behavior and mechanical properties of

- polypropylene/halloysite composites. *Polymer*. 48. 7374-7384. 10.1016/j.polymer.2007.10.005.
- [40] Callister Jr., W. D.; Rethwisch, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução - 8ª Edição*. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Ltda, 2012, 815p. ISBN 9788521621249.
- [41] CRIST, Buckley; SCHULTZ, Jerold M. Polymer spherulites: A critical review. *Progress in Polymer Science*, v. 56, p. 1–63, 2016. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.11.006.
- [42] EBENGOU, R. H. Adsorption as a mechanism for nucleating activity: A thermodynamic explanation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 35, p. 1333-1338, 1997.
- [43] LI, Chenglang; DOU, Qiang. Non-isothermal crystallization kinetics and spherulitic morphology of nucleated poly(lactic acid): Effect of dilithium hexahydrophthalate as a novel nucleating agent. *Thermochimica Acta*, v. 594, p. 31–38, 2014. doi:10.1016/j.tca.2014.08.036.
- [44] WANG, Lei; WANG, Ya-nan; HUANG, Zhi-gang; WENG, Yun-xuan. Heat resistance, crystallization behavior, and mechanical properties of polylactide/nucleating agent composites. *Materials & Design (1980-2015)*, v. 66, p. 7–15, 2015. doi:10.1016/j.matdes.2014.10.011.
- [45] SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [46] JEZIORNY, Andrzej. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c. *Polymer*, v. 19, n. 10, p. 1142–1144, 1978. doi:10.1016/0032-3861(78)90060-5.
- [47] LI, Chenglang; DOU, Qiang; BAI, Zhifei; LU, Quliang. Non-isothermal crystallization behaviors and spherulitic morphology of poly(lactic acid) nucleated by a novel nucleating agent. *Journal of Thermal Analysis and*

- Calorimetry, v. 122, n. 1, p. 407–417, 2015. doi:10.1007/s10973-015-4677-y.
- [48] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*. 1971;12:150–8.
- [49] Liu T, Mo Z, Zhang H. Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly(aryl ether ketone): PEDEKmk. *J Appl Polym Sci*. 1998;67:815–21.
- [50] XIE, Xu-Long; SANG, Zi-Hong; XU, Jia-Zhuang; ZHONG, Gan-Ji; LI, Zhong-Ming; JI, Xu; WANG, Ruyin; XU, Ling. Layer structure by shear-induced crystallization and thermal mechanical properties of injection-molded poly(l - lactide) with nucleating agents. *Polymer*, v. 110, p. 196–210, 2017. doi:10.1016/j.polymer.2017.01.004.
- [51] Dargazany, Roozbeh & Khiêm, Vu & Poshtan, Emad & Itskov, Mikhail. (2014). Constitutive modeling of strain-induced crystallization in filled rubbers. *Physical Review E*. 89. 10.1103/PhysRevE.89.022604.
- [52] EDER, G.; JANESCHITZ-KRIEGL, H. Theory of shear-induced crystallization of polymer melts. *Colloid and Polymer Science*, v. 266, p. 1087-1094, 1988.
- [53] YEH, G. S. I.; HONG, K. Z. Strain induced crystallization. 3. Theory. *Polymer Engineering and Science*, v. 19, p. 395-400, 1979.
- [54] Guo, Jianxin & Narh, Kwabena. (2002). Simplified model of stress-induced crystallization kinetics of polymers. *Advances in Polymer Technology*. 21. 214 - 222. 10.1002/adv.10022.
- [55] FARAH, Marcelo; BRETAS, Rosario E. S. Characterization of i-PP shear induced crystallization layers developed in a slit die. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, n. 6, p. 3528–3541, 2004. doi:10.1002/app.13576.
- [56] Liu, Qi & Sun, Xiaoli & Li, Huihui & Yan, Skouke. (2013). Orientation-induced crystallization of isotactic polypropylene. *Polymer*. 54. 4404–4421. 10.1016/j.polymer.2013.04.066.

- [57] Xu, H. et al. Formation of shish-kebabs in injection-molded poly (l-lactic acid) by application of an intense flow field. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 6774–6784 (2012).
- [58] Tang, H. et al. Shear flow and carbon nanotubes synergistically induced nonisothermal crystallization of poly (lactic acid) and its application in injection molding. *Biomacromolecules* 13, 3858–3867 (2012).
- [59] CHOI, D.; WHITE, J. L. Comparison of structure development in injection molding of isotactic and syndiotactic polypropylenes. *Polymer Engineering and Science*, v. 42, p. 1642-1656, 2002.
- [60] JOG, J. P. Crystallization in polymer nanocomposites. *Materials Science and Technology*, v. 22, p. 797-806, 2006.
- [61] HU, X.; LESSER, A. J. Effect of a silicate filler on the crystal morphology of poly(trimethylene terephthalate)/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 41, p. 2275-2289, 2003.
- [62] HU, X.; LESSER, A. J. Non-isothermal crystallization of poly(trimethylene terephthalate) (PTT)/clay nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 205, p. 574-580, 2004.
- [63] WU, D.; ZHOU, C.; FAN, X.; MAO, D.; BIAN, Z. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(butylene terephthalate) montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 99, p. 3257-3265, 2006.
- [64] FAVARO, M. M.; REGO, B. T.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Study of the Quiescent and Shear-Induced Crystallization Kinetics of Intercalated PTT/MMT Nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 48, p. 113-127, 2009.
- [65] Wu, Jun & Zou, Xiaoxuan & Jing, Bo & Dai, Wenli. (2014). Effect of Sepiolite on the Crystallization Behavior of Biodegradable Poly(lactic acid)

- as an Efficient Nucleating Agent. *Polymer Engineering & Science*. 55. 10.1002/pen.23981.
- [66] Cruz, Sandra & Onoue, L. & Paranhos, Caio & Longo, Elson. (2019). Effect of sepiolite on the quiescent and non-quiescent crystallization behaviour of the biodegradable poly(lactic acid) prepared via casting and melting. *Express Polymer Letters*. 13. 825-834. 10.3144/expresspolymlett.2019.71.
- [67] Kaygusuz, Ilker & Kaynak, Cevdet. (2015). Influences of halloysite nanotubes on crystallisation behaviour of polylactide. *Plastics, Rubber and Composites*. 44. 41-49. 10.1179/1743289814Y.0000000116.
- [68] Kolstad, Jeffrey. (1996). Crystallization Kinetics of Poly(L-lactide-co-meso-lactide). *Journal of Applied Polymer Science*. 62. 10.1002/(SICI)1097-4628(19961114)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1.
- [69] Young, Joo & Sinha Ray, Suprakas & Okamoto, Masami. (2003). Crystallization Behavior and Morphology of Biodegradable Polylactide/Layered Silicate Nanocomposite. *Macromolecules*. 36. 10.1021/ma034623j.
- [70] Wu, Jun & Zou, Xiaoxuan & Jing, Bo & Dai, Wenli. (2014). Effect of Sepiolite on the Crystallization Behavior of Biodegradable Poly(lactic acid) as an Efficient Nucleating Agent. *Polymer Engineering & Science*. 55. 10.1002/pen.23981.
- [71] Xu, Hong-Sheng & Dai, Xiujuan & Lamb, Peter & Zhong, Ganji. (2009). Poly(L-lactide) Crystallization Induced by Multiwall Carbon Nanotubes at Very Low Loading. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 47. 2341 - 2352. 10.1002/polb.21830.
- [72] GAO, Wei; ZHANG, Yunbo; RAMANUJAN, Devarajan; RAMANI, Karthik; CHEN, Yong; WILLIAMS, Christopher B.; WANG, Charlie C.L.; SHIN, Yung C.; ZHANG, Song; ZAVATTIERI, Pablo D. The status, challenges,

and future of additive manufacturing in engineering. *Computer-Aided Design*, v. 69, p. 65–89, 2015. doi:10.1016/j.cad.2015.04.001.

- [73] Södergard A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog Polym Sci* 2002; 27:1123–63.
- [74] Kopinke FD, Remmler M, Mackenzie K, Möder M, Wachsen O. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid). *Polym Degrad Stab* 1996;53:329–42.
- [75] McNeill I, Leiper H. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—1. Polylactide: general features of the degradation under programmed heating conditions. *Polym Degrad Stab* 1985;11:267–85.
- [76] McNeill IC, Leiper HA. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polym Degrad Stab* 1985;11:309–26.
- [77] Tsuji H, Fukui I, Daimon H, Fujie K. Poly(L-lactide) XI. Lactide formation by thermal depolymerisation of poly(L-lactide) in a closed system. *Polym Degrad Stab* 2003;81:501–9.
- [78] Lim LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog Polym Sci* 2008;33:820–52.
- [79] Nishida H. Thermal degradation. In: Auras RA, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, editors. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Wiley; 2010. p. 401.
- [80] Joussein, E. Petit, S. Churchman, J. Theng, B. Righi, D. Delvaux, B. Halloysite clay minerals - a review. *Clay minerals*, v. 40, p. 383-426, 2005.
- [81] Polanský, R. Kadlec, P. Kolská, Z. Švorčík, V. Influence of dehydration on the dielectric and structural properties of organically modified montmorillonite and halloysite nanotubes. *Applied Clay Science*, v.147, p. 19-27, 2017.

- [82] Wu, W.; Cao, X.; Zhang, Y.; He, G. Polylactide/halloysite nanotube nanocomposites: thermal, mechanical properties, and foam processing. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 130, p. 443-452, 2013.
- [83] Ogata, N.; Jimenez, G.; Kawai, H.; Ogihara, T. J. Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend. *Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 35, p. 389-396, 1997.
- [84] Backes, Eduardo & Pires, Laís & Costa, Lidiane & Passador, Fábio & Pessan, Luiz. (2019). Analysis of the Degradation During Melt Processing of PLA/Biosilicate® Composites. *Journal of Composites Science*. 3. 52. 10.3390/jcs3020052.
- [85] Kim, Y. H.; Kwon, S. H.; Choi, H. J.; Choi, K.; Kao, N.; Bhattacharya, S. N.; Gupta, R. K. Thermal, Mechanical, and Rheological Characterization of Polylactic Acid/Halloysite Nanotube Nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science*, v. 55, p. 680-692, 2016.
- [86] Liu, Xingxun & Wang, Tongxin & Chow, Laurence & Yang, Mingshu & Mitchell, James. (2014). Effects of Inorganic Fillers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid). *International Journal of Polymer Science*. 2014. 1-8. 10.1155/2014/827028.
- [87] Kelnar, I.; Kratochvíl, J.; Fortelný, I.; Kaprálková, L.; Zhigunov, A.; Nevoralová, M.; Kotrisová, M.; Khunová, V. Influence of clay-nanofiller geometry on the structure and properties of poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Royal Society of Chemistry*, v. 6, p. 30755-30762, 2016.
- [88] Dennis, H. R.; Hunter, D. L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J. L.; Cho, J. W.; Paul, D. R. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, v. 42, p. 9513-9522, 2001.
- [89] Marini, J. Influência da geometria da nanocarga na estruturação, orientação e propriedades de filmes tubulares de nanocompósitos de PA6. 2012. Tese (doutorado em ciência e engenharia de materiais) -

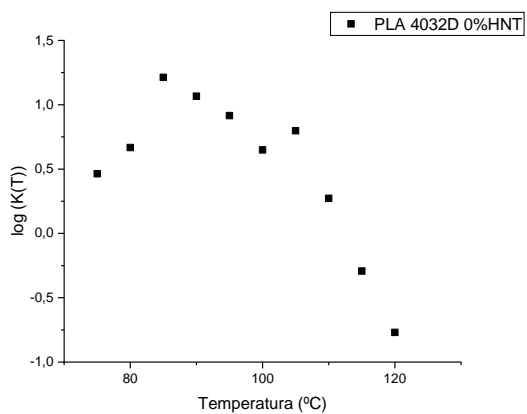
Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

- [90] Zhao, J.; Morgan, A. B.; Harris, J. D. Rheological characterization of polystyrene– clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer*, v. 46, p. 8641-8660, 2005.
- [91] Zheng, Xiaoyu & Forest, M. & Vaia, Richard & Arlen, Michael & Zhou, Ruhai. (2007). A Strategy for Dimensional Percolation in Sheared Nanorod Dispersions. *Advanced Materials - ADVAN MATER.* 19. 4038-4043. 10.1002/adma.200700011.
- [92] ANDROSCH, René; IQBAL, H. NaeemM.; SCHICK, Christoph. Non-isothermal crystal nucleation of poly (l-lactic acid). *Polymer*, v. 81, p. 151 158, 2015. doi:10.1016/j.polymer.2015.11.006.
- [93] Canevarolo Júnior, S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. 1ªed. São Paulo: Artliber Editora, 2003.
- [94] Righetti, Maria Cristina. (2017). Amorphous Fractions of Poly(lactic acid). 10.1007/12_2016_14.
- [95] Murariu, M.; Dechief, A. L.; Paint, Y.; Peeterbroeck, S.; Bonnaud, L.; Dubois, P. Polylactide (PLA)-halloysite nanocomposites: production, morphology and key-properties. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 20, p. 932-943, 2012.
- [96] TA INSTRUMENTS. Comparison of Crystallization Behavior of Different Colored Parts Made from Polypropylene Using a Single DSC Experiment. Disponível em: <<http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA393.pdf>>. Acesso em: 23/04/2021.
- [97] OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, v. 12, p. 150–158, 1971.

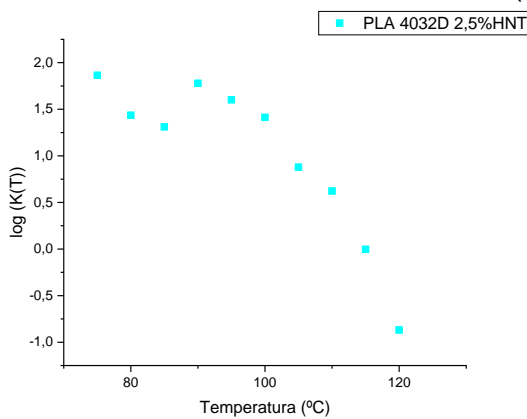
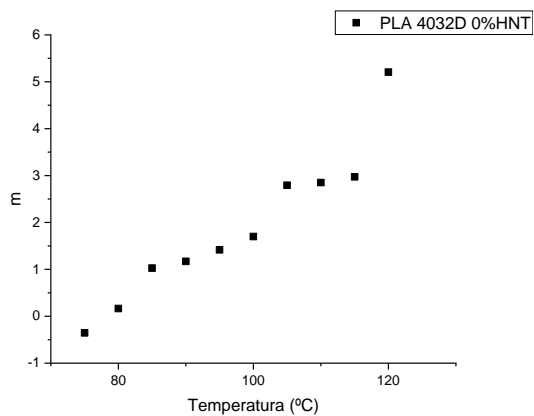
- [98] Su Z, Guo W, Liu Y, Li Q, Wu C. Non-isothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/modified carbon black composite. *Polym Bull.* 2009;62:629–42.
- [99] Li Y, Han C, Yancun Y, Xiao L, Shao Y. Crystallization behaviors of poly(lactic acid) composites fabricated using functionalized eggshell powder and poly(ethylene glycol). *Thermochim Acta.* 2018;663:67–76.
- [100] LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone). *Polymer Engineering and Science*, v. 37, p. 568–575, 1997.
- [101] Vyazovkin, Sergey. (2018). Nonisothermal crystallization of polymers: Getting more out of kinetic analysis of differential scanning calorimetry data. *Polymer Crystallization*. 1. 10.1002/pcr2.10003.
- [102] H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706.
- [103] Vyazovkin, S. Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of. *Molecules* 2020, 25, 2813.
- [104] S. Vyazovkin, Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 771–775.
- [105] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta* 520 (2011) 1–19.
- [106] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic resin, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.* 6 (1964) 183–195.
- [107] S. Vyazovkin, Evaluation of activation energy of thermally stimulated solidstate reactions under arbitrary variation of temperature, *J. Comput. Chem.* 18 (1997) 393–402.

- [108] S. Vyazovkin, Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 178–183.
- [109] REVELL, L. E.; WILLIAMSON, B. E. Why Are Some Reactions Slower at Higher Temperatures? *Journal of Chemical Education*, v. 90, p. 1024-1027, 2013.
- [110] Vyazovkin, Sergey. (2016). A time to search: Finding the meaning of variable activation energy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18. 10.1039/C6CP02491B.
- [111] Mucha M, Krolikowski Z. Application of DSC to study crystallization kinetics of polypropylene containing fillers. *J Therm Anal Calorim.* 2003;74:549–57.
- [112] Dobрева, A & Gutzow, Ivan. (1993). Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. II. Experimental evidence. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 162. 13-25. 10.1016/0022-3093(93)90737-I.
- [113] Dobрева, A & Gutzow, Ivan. (1993). Activity of Substrates in the Catalyzed Nucleation of Glass-Forming Melts. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 162. 1-12. 10.1016/0022-3093(93)90736-H.
- [114] Vassilev, Tsvetan & Veleva, Anka & De Saja, J.A. & Gutzow, Ivan & Velasco, José. (2001). The activity of inorganic substrates in the catalysed nucleation of different polymer melts. *Macromolecular Symposia.* 169. 137-142. 10.1002/1521-3900(200105)169:13.0.CO;2-Q.
- [115] YIN, Yongai; ZHANG, Xiuqin; SONG, Yan; VOS, Sicco de; WANG, Ruyin; JOZIASSE, Cornelis A.P.; LIU, Guoming; WANG, Dujin. Effect of nucleating agents on the strain-induced crystallization of poly(l lactide). *Polymer*, v. 65, p. 223–232, 2015. doi:10.1016/j.polymer.2015.03.061.

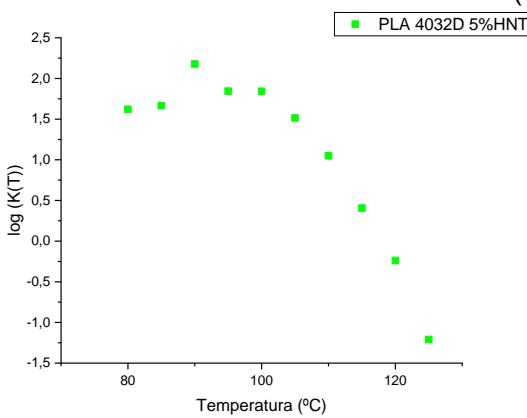
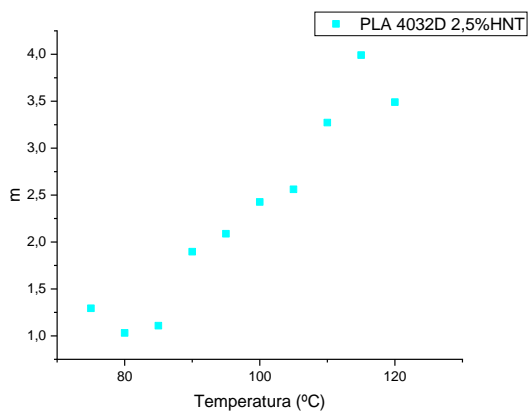
ANEXO A



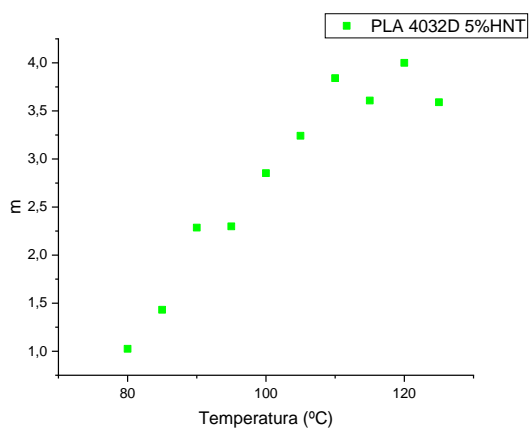
(a)

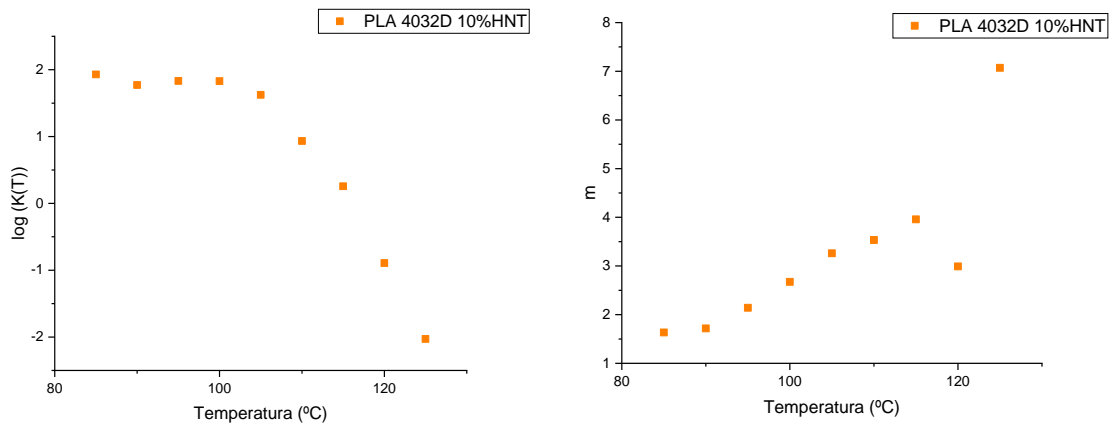


(b)



(c)





(d)

Figura 8.1 - Dependência dos parâmetros $\log(K(T))$ e m do modelo de Ozawa em função da temperatura para a amostra PLA 4032D: (a) PLA com 0% haloisita; (b) PLA com 2,5% haloisita; (c) PLA com 5% haloisita; (d) PLA com 10% haloisita.

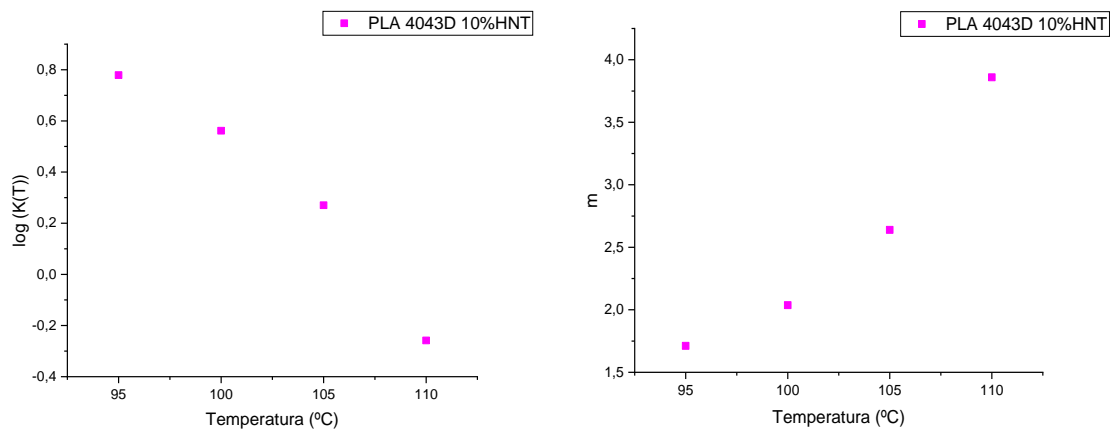


Figura 8.2 – Dependência de parâmetros $\log(K(T))$ e m do modelo de Ozawa em função da temperatura para a amostra PLA 4043D com 10% de haloisita.

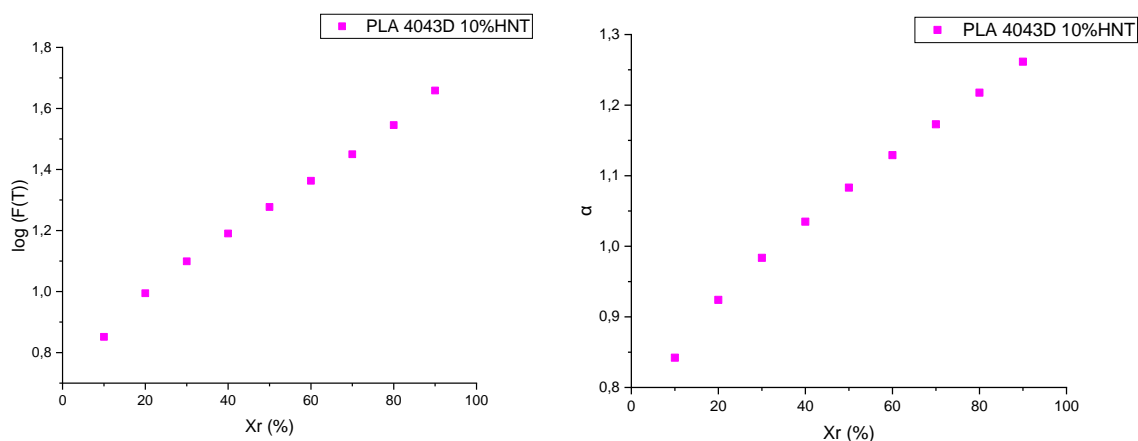
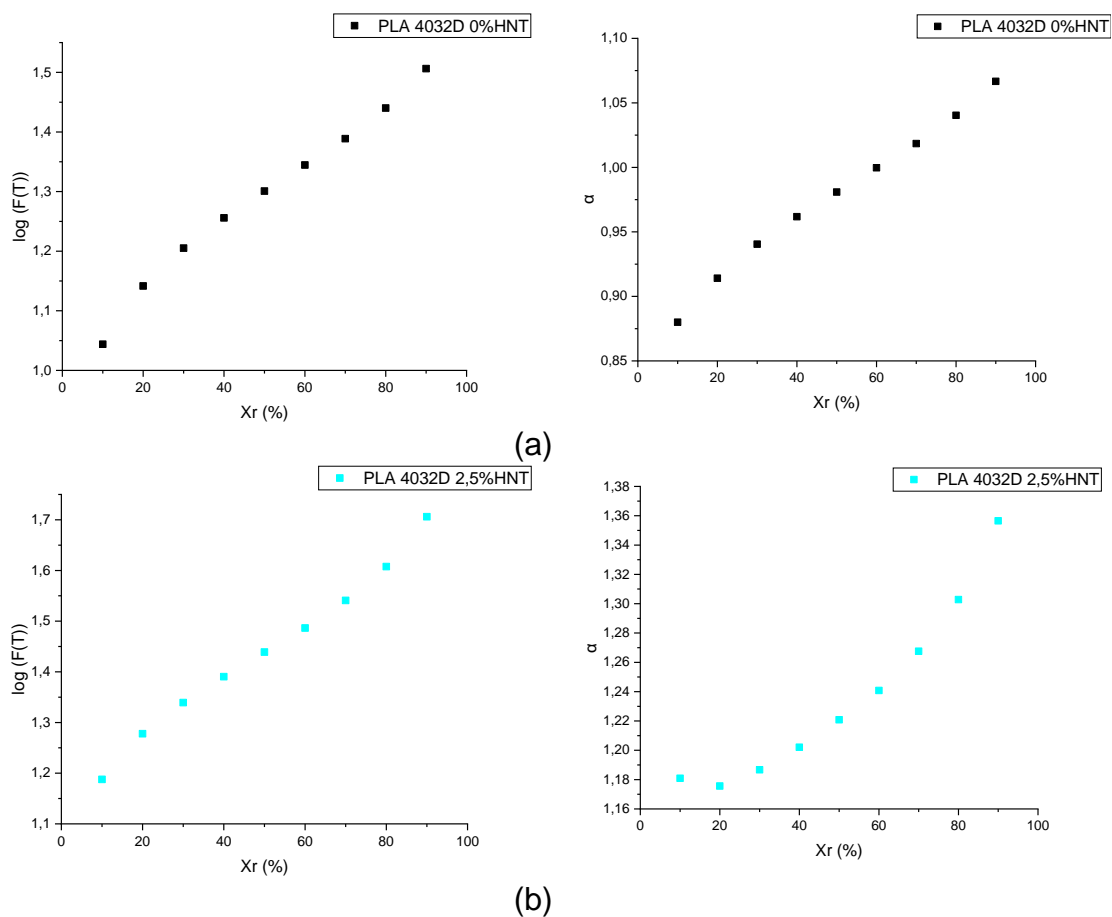


Figura 8.3 - Dependência de parâmetros $\log(F(T))$ e α do modelo de Mo em função de X_r para a amostra PLA 4043D com 10% de haloisita.



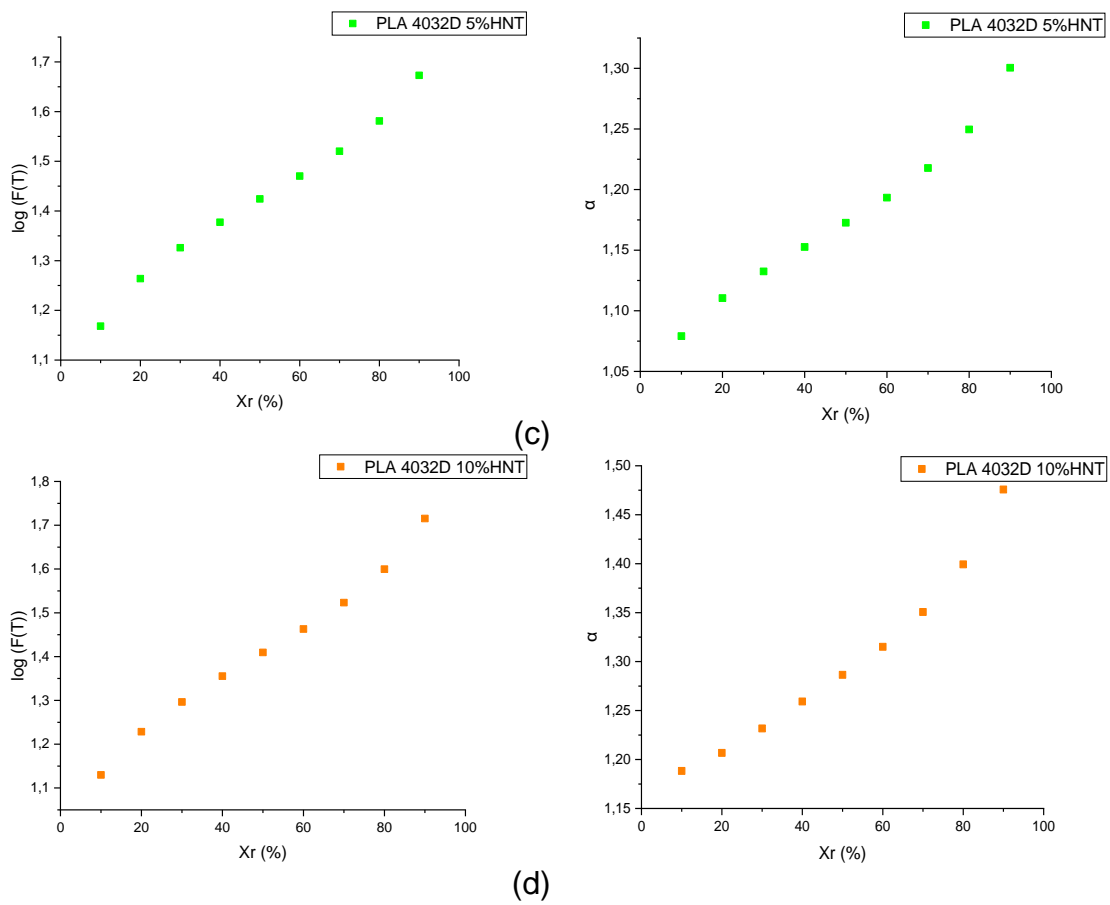
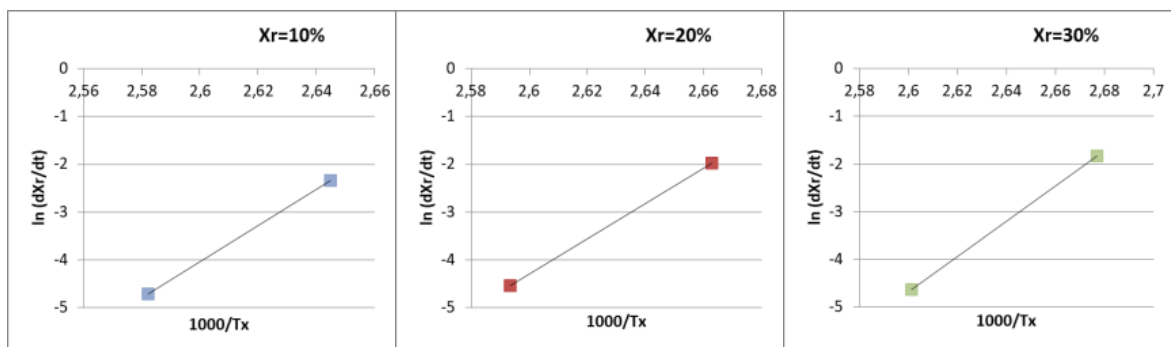


Figura 8.4 - Dependência dos parâmetros $\log(F(T))$ e α do modelo de Mo em função de X_r para a amostra PLA 4032D: (a) PLA com 0% haloisita; (b) PLA com 2,5% haloisita; (c) PLA com 5% haloisita; (d) PLA com 10% haloisita.



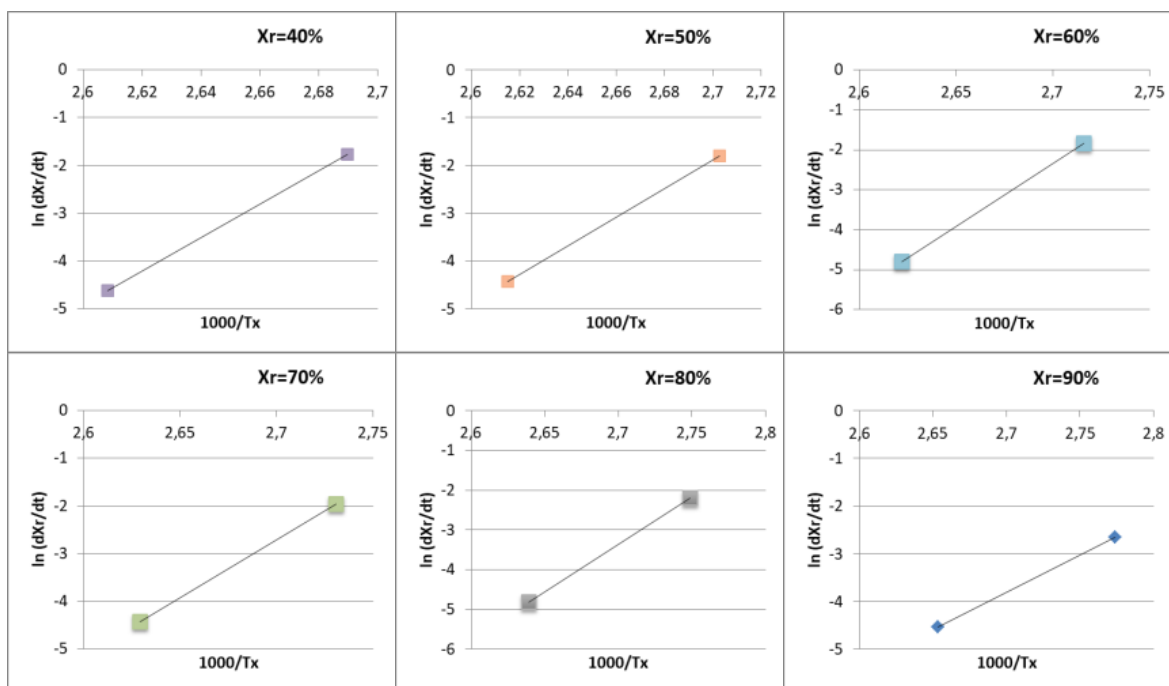
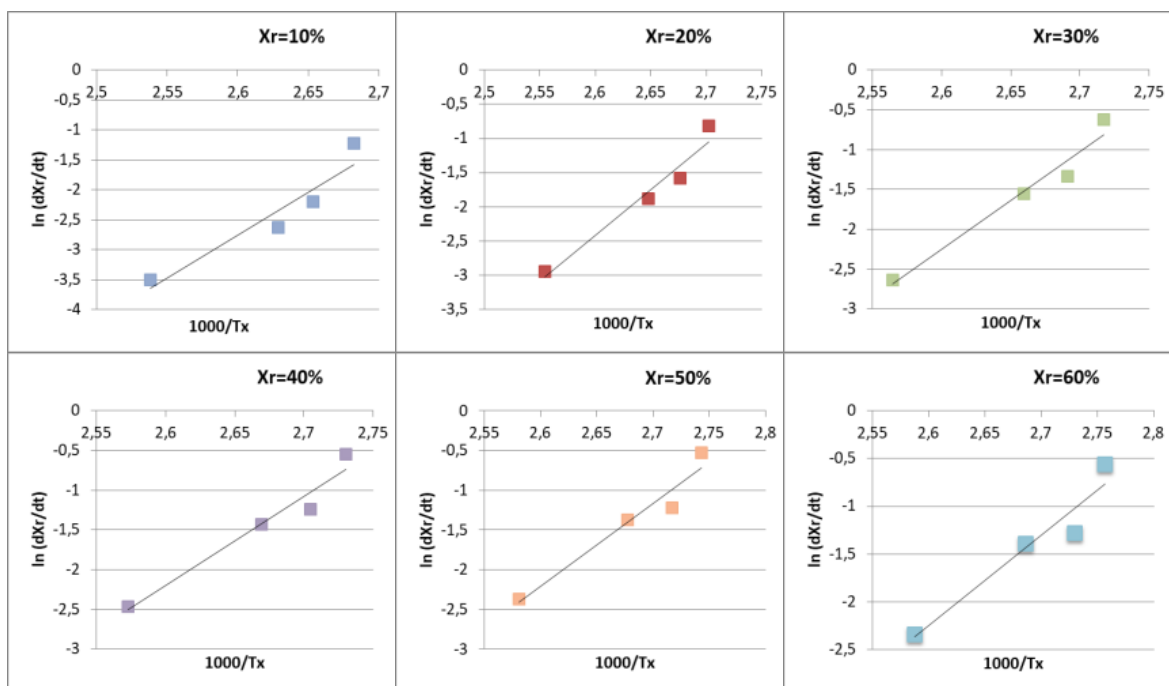


Figura 8.5 - $\ln(dX_r/dt)$ (min⁻¹) versus $1000/T_x$ (K⁻¹) para a amostra de PLA 4043D com 10% de haloisita em diferentes X_r .



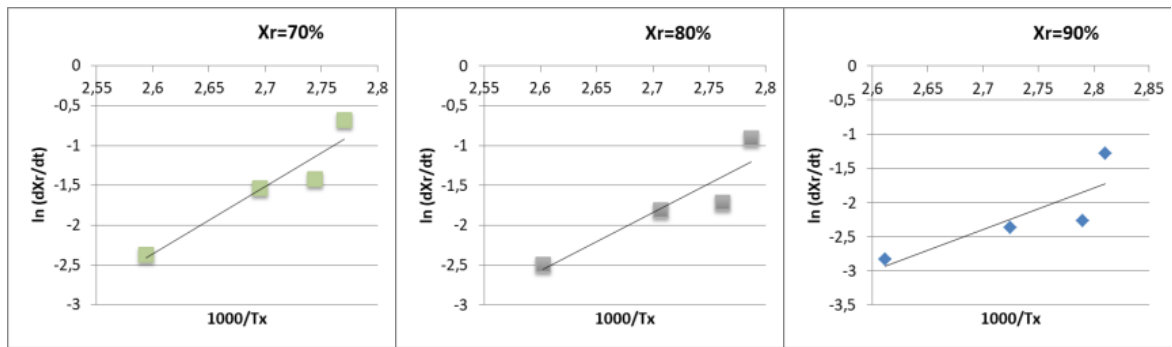


Figura 8.6 - $\ln(dX_r/dt)$ (min⁻¹) versus $1000/T_x$ (K⁻¹) para a amostra de PLA 4032D com 0% de haloisita em diferentes X_r .

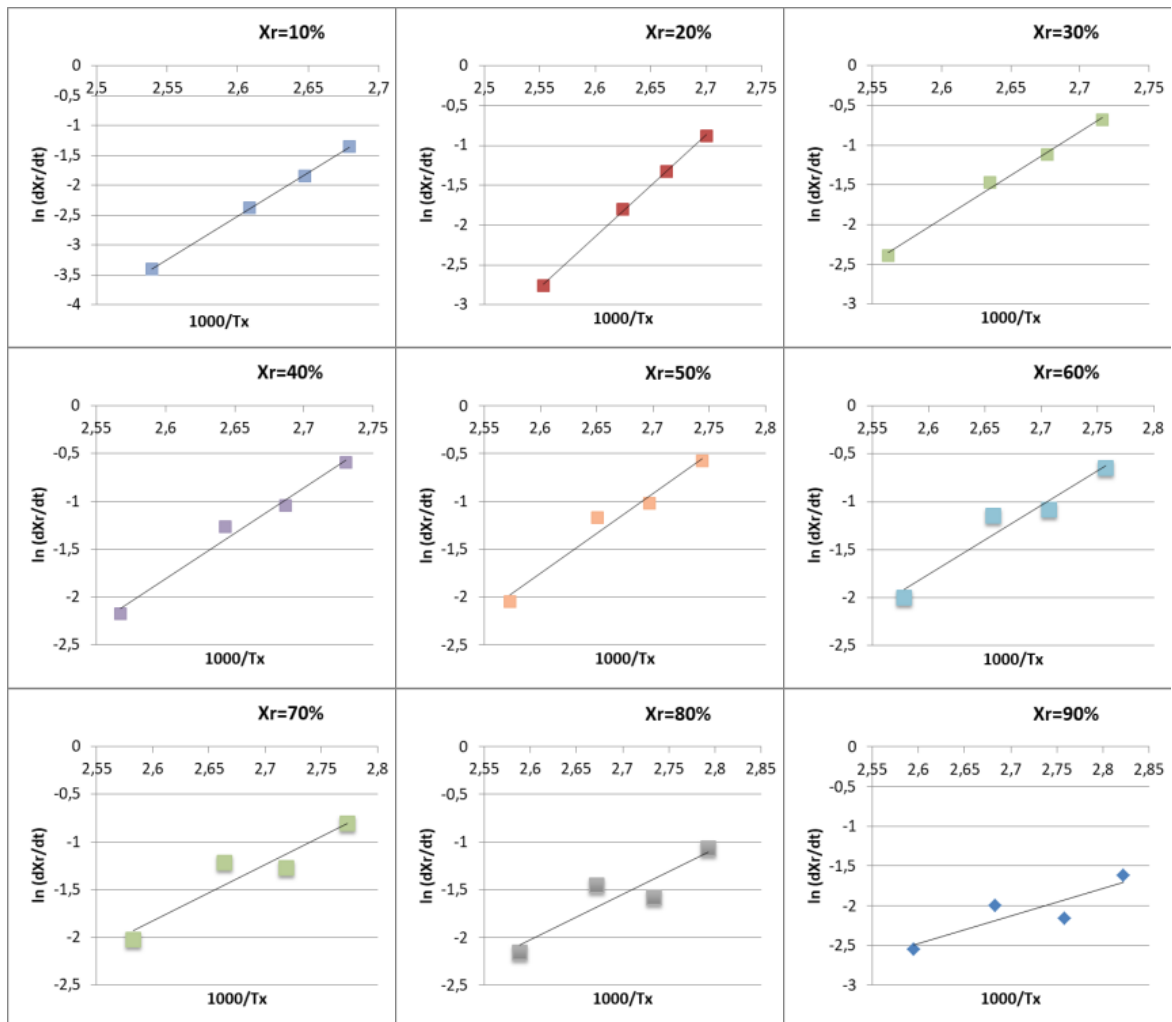


Figura 8.7 - $\ln(dX_r/dt)$ (min⁻¹) versus $1000/T_x$ (K⁻¹) para a amostra de PLA 4032D com 2,5% de haloisita em diferentes X_r .

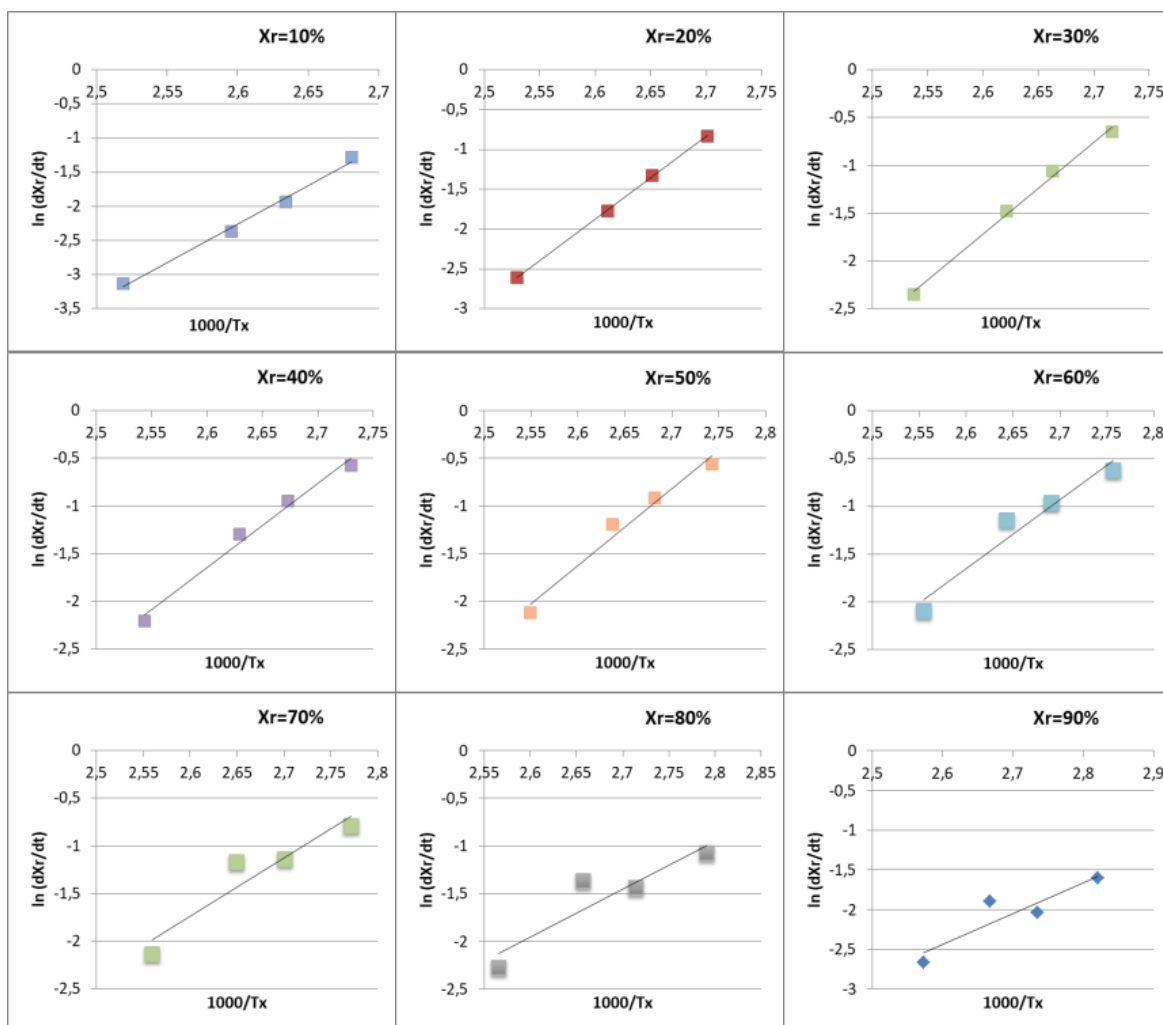
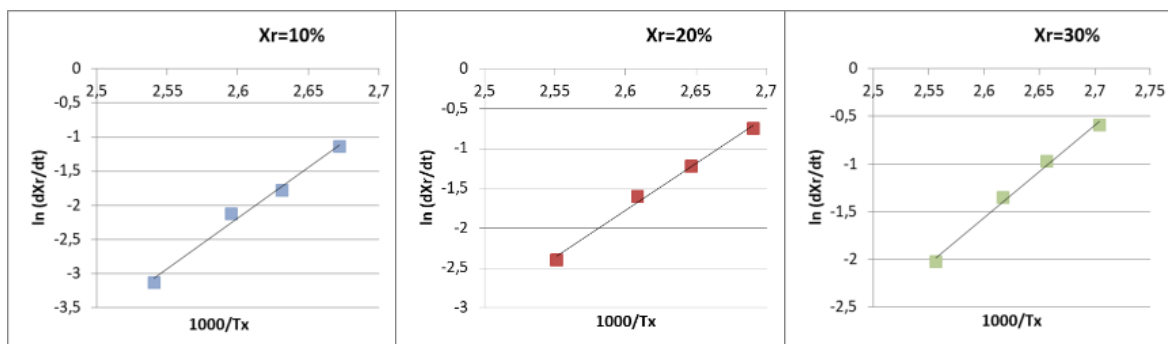


Figura 8.8 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 5% de halosita em diferentes X_r .



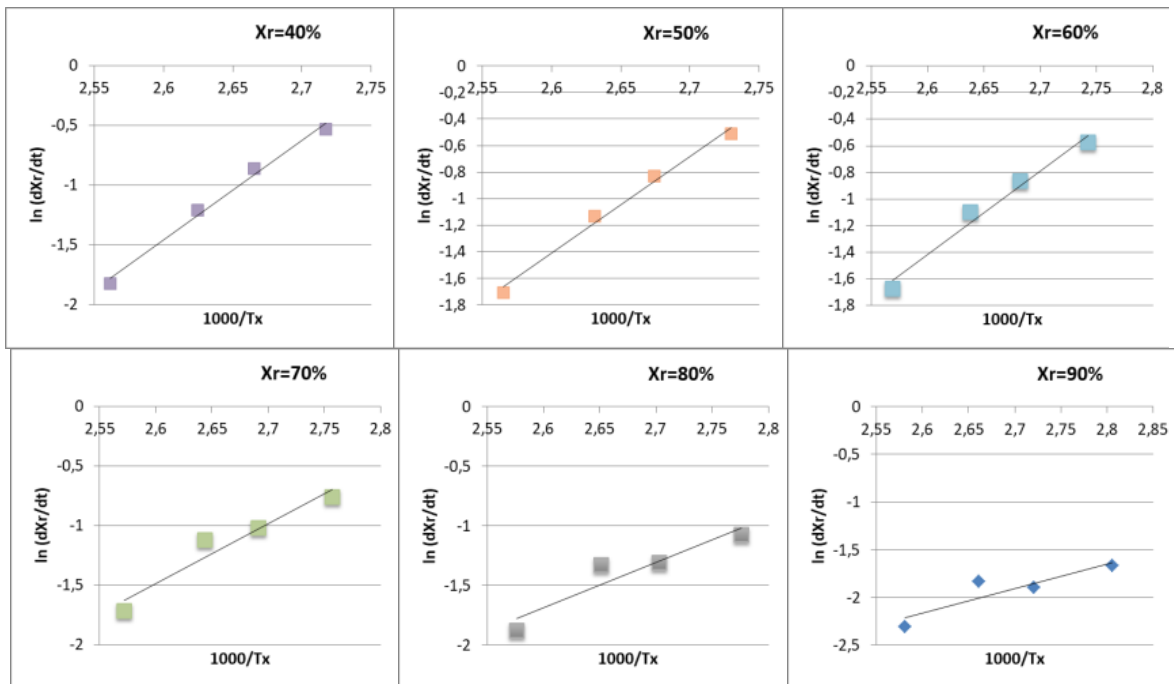


Figura 8.9 - $\ln(dXr/dt)$ (min⁻¹) versus $1000/Tx$ (K⁻¹) para a amostra de PLA 4032D com 10% de haloisita em diferentes Xr.

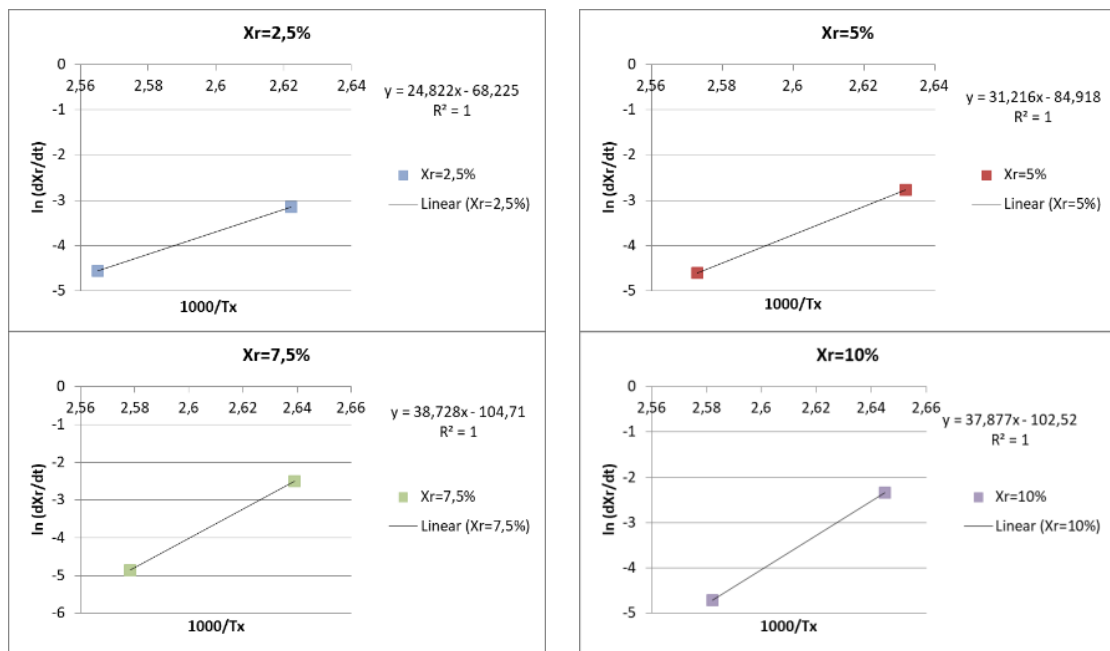


Figura 8.10 - $\ln(dXr/dt)$ (min⁻¹) versus $1000/Tx$ (K⁻¹) para a amostra de PLA 4043D com 10% de haloisita em diferentes Xr (com regressão linear indicada).

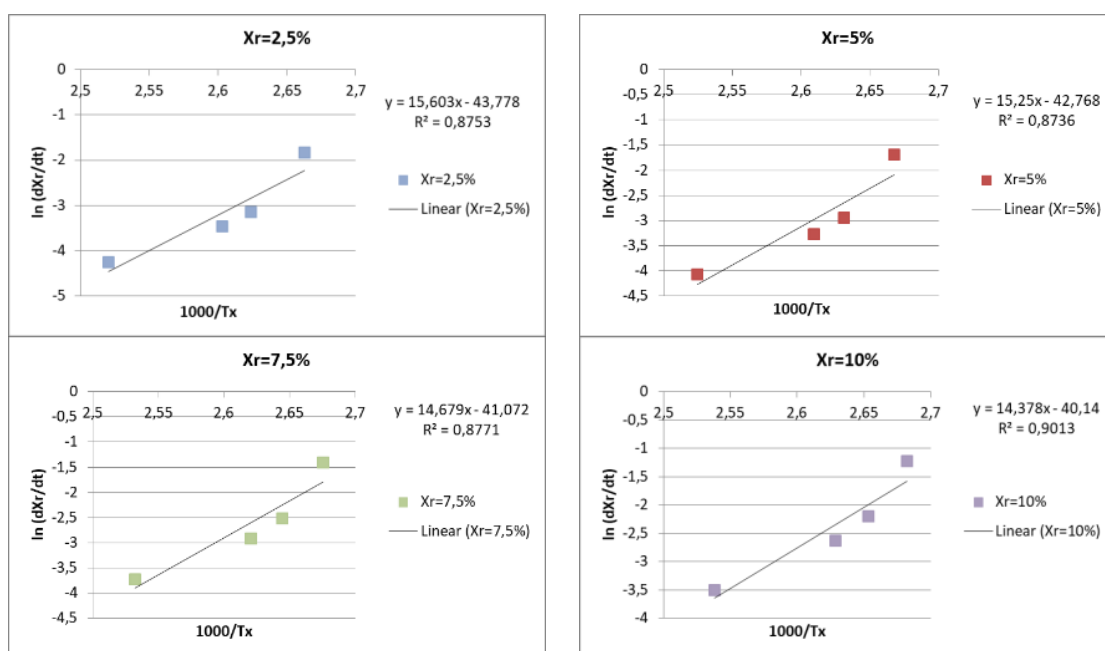


Figura 8.11 - $\ln(dXr/dt)$ (min⁻¹) versus $1000/Tx$ (K⁻¹) para a amostra de PLA 4032D com 0% de haloisita em diferentes Xr (com regressão linear indicada).

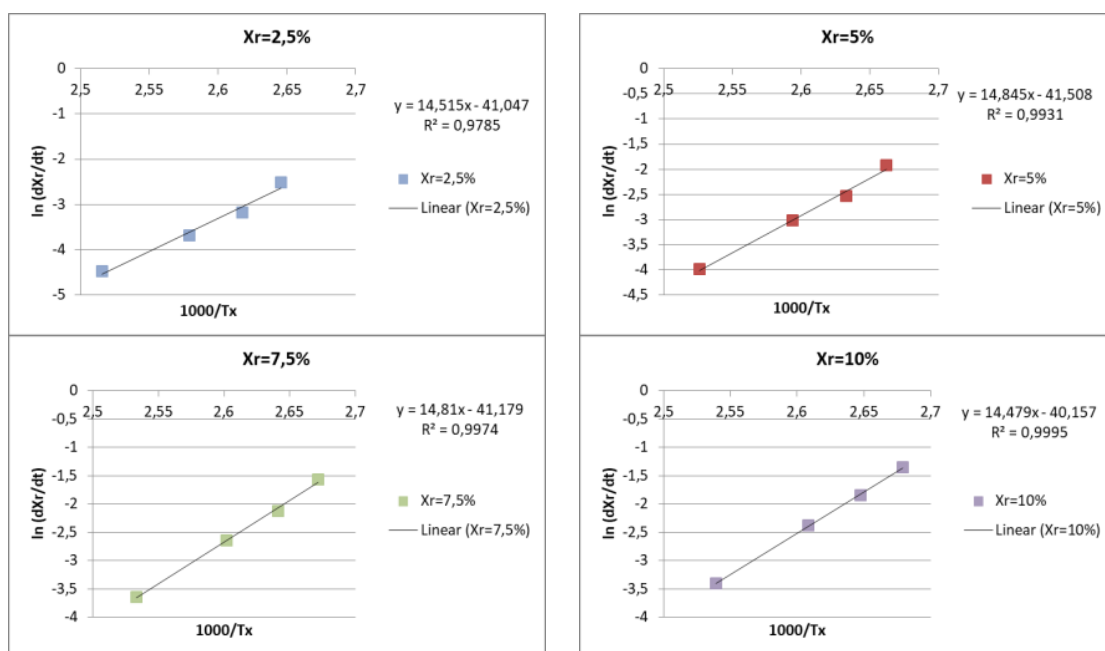


Figura 8.12 - $\ln(dXr/dt)$ (min⁻¹) versus $1000/Tx$ (K⁻¹) para a amostra de PLA 4032D com 2,5% de haloisita em diferentes Xr (com regressão linear indicada).

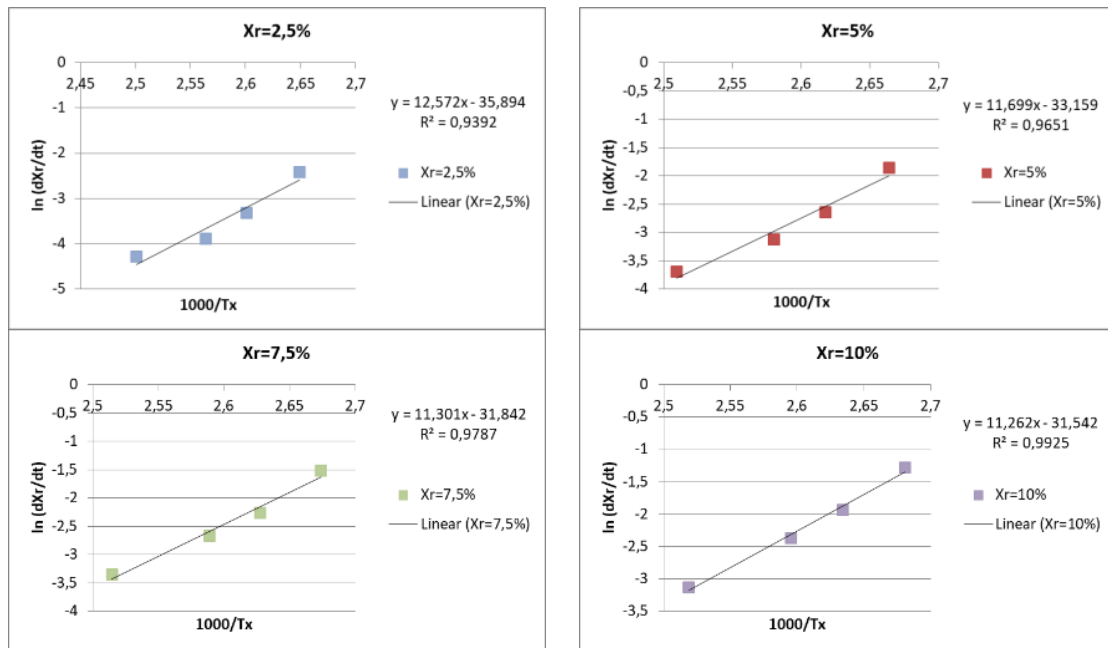


Figura 8.13 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 5% de haloisita em diferentes X_r (com regressão linear indicada).

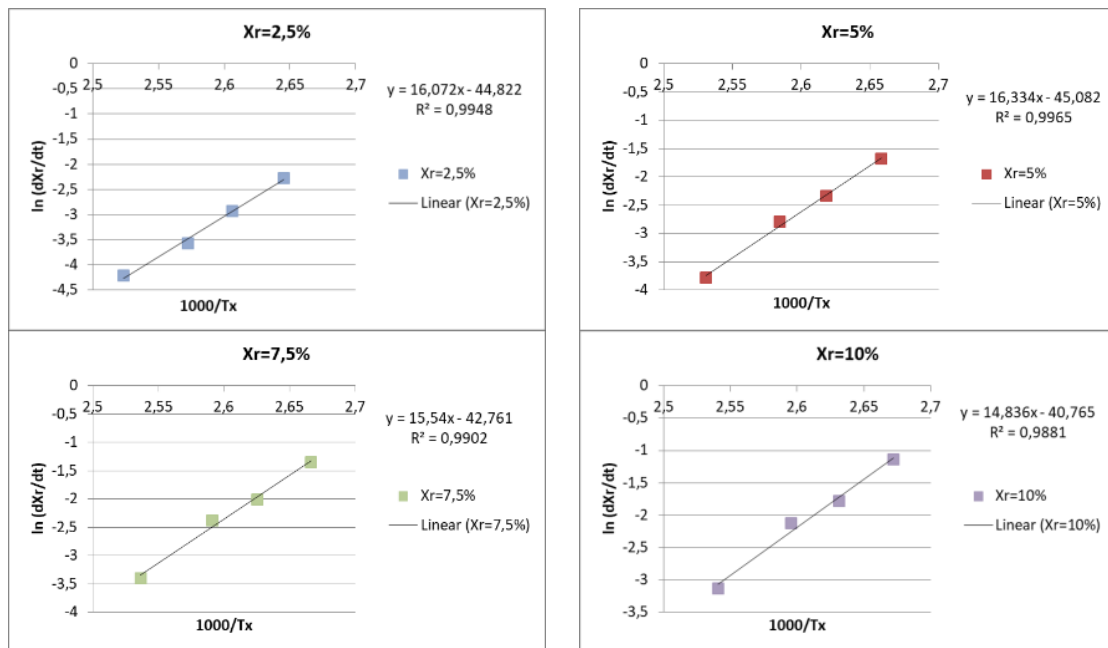


Figura 8.14 - $\ln(dX_r/dt)$ (min^{-1}) versus $1000/T_x$ (K^{-1}) para a amostra de PLA 4032D com 10% de haloisita em diferentes X_r (com regressão linear indicada).

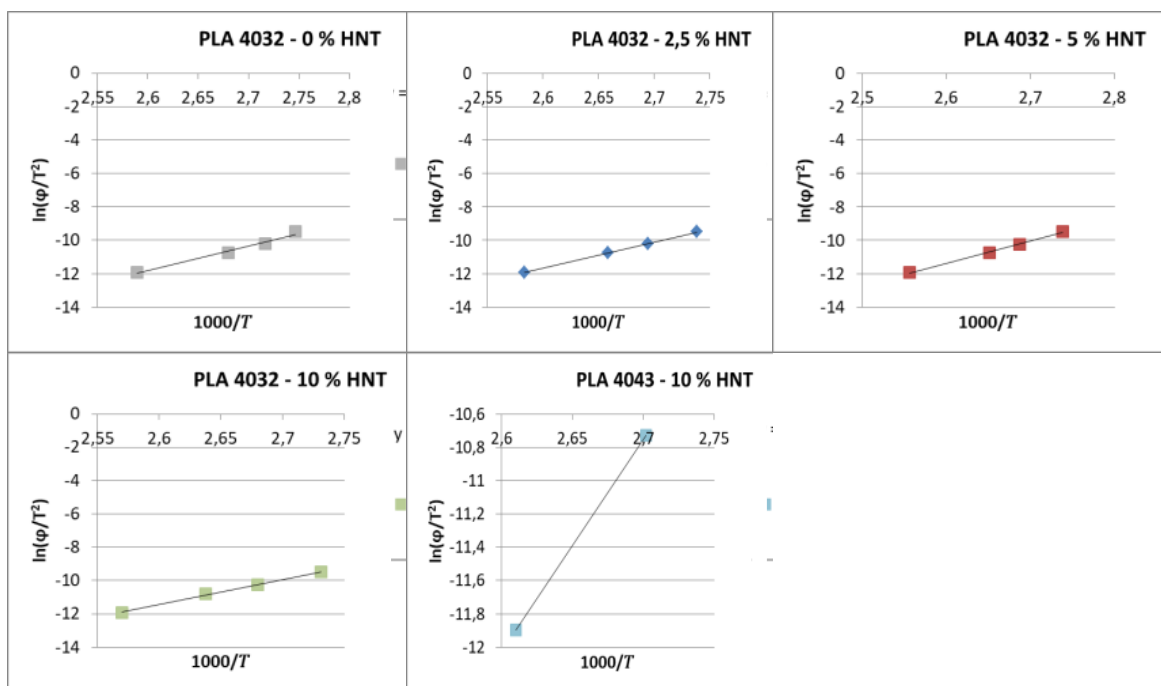


Figura 8.15 - $\ln(\phi/T_c^2)$ versus $1/T_c^p$ para as amostra de PLA 4032D e o PLA 4043D.