

Efeito Compatibilizante de uma Argila Organofílica na Blenda PLA/Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila)

Gustavo F. Brito, Pankaj Agrawal, Edcleide M. Araújo, Tomás J. A. de Mélo
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat),
Universidade Federal de Campina Grande, UFCG

Resumo: Neste trabalho, nanocompósitos obtidos a partir de blendas entre o poli (ácido láctico) e o terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila) foram confeccionados. A argila organofílica comercial Cloisite 20A foi utilizada como nanocarga. Interações entre a argila e o terpolímero foram investigadas por reometria de torque. As estruturas dos nanocompósitos foram determinadas por difração de raios X, sendo obtidos nanocompósitos intercalados e microcompósitos. A atuação da argila como agente compatibilizante foi evidenciada por fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As propriedades mecânicas das blendas mostraram-se dependentes tanto da morfologia como do grau de dispersão da argila.

Palavras-chave: Poli (ácido láctico), blendas, nanocompósitos.

Effect of a Compatibilizer in the Blend Organoclay PLA/Terpolymer (Ethylene/Methyl Acrylate/Glycidyl Methacrylate)

Abstract: Nanocomposites obtained from blends of poly (lactic acid) and an ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate (EMA-GMA) terpolymer were prepared. The commercial organoclay Cloisite 20A was used as nanocarge. Interactions between the clay and the terpolymer were investigated by torque rheometry, while the structure of the nanocomposites was determined by X-ray diffraction. The results revealed the formation of intercalated nanocomposites and microcomposites. The role of clay as a compatibilizing agent was evidenced by SEM micrographs. The mechanical properties proved to be dependent on both the morphology and the degree of dispersion of the clay.

Keywords: Poly (lactic acid), blends, nanocomposites.

Introdução

Desenvolver novos materiais para atender as necessidades dos avanços tecnológicos é um desafio enfrentado por pesquisadores de todo mundo. No tocante aos materiais poliméricos, estratégias como a confecção de blendas, compósitos, nanocompósitos e nanocompósitos obtidos a partir de blendas são alternativas promissoras para atender a demanda por materiais com propriedades diferentes das encontradas nos homopolímeros, possibilitando a ampliação de suas aplicações.

Blendas poliméricas, misturas física entre dois ou mais polímeros e/ou copolímeros^[1], são uma maneira prática, versátil e econômica de se obter novos materiais^[2-3]. Além de blendas e compósitos, os nanocompósitos, em particular nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada, com baixos teores de carga ($\leq 5\%$ ^[4,5] ou $\leq 10\%$ ^[6-8]), apresentam melhorias em várias propriedades^[4-7]. Devido às vantagens apresentadas pelas blendas e nanocompósitos, pesquisadores têm estudado a obtenção de nanocompósitos a partir de blendas na tentativa de conseguir um sinergismo entre essas duas técnicas, agregando as vantagens das blendas com as dos nanocompósitos^[9-11]. Algumas das melhorias obtidas com a adição de nanopartículas a blendas são: aumento da rigidez, controle da permeabilidade e um bom balanço

de propriedades^[12]. Além dessas melhorias, a adição de nanopartículas de silicatos em camadas a blendas poliméricas tem desempenhado em muitos casos o papel de compatibilizante^[12,13].

As principais condições necessárias para a compatibilização de blendas são a redução da tensão interfacial entre as fases e a prevenção da coalescência das partículas da fase dispersa durante o processo de mistura. Estas condições podem ser conseguidas pela adição de polímeros enxertados com grupos funcionais ou copolímeros com constituintes iguais ou compatíveis com os componentes da blenda^[14].

Para que cargas inorgânicas atuem como compatibilizantes, as partículas das mesmas devem adsorver na superfície do polímero. Para isso, tais cargas devem possuir a maior área específica por unidade de massa possível. Cargas tradicionais (carbonato de cálcio, talco, sílica) por não possuírem grandes áreas específicas, não afetam significativamente a morfologia das blendas^[15]. Por outro lado, esse requisito é satisfeito por nanopartículas como os silicatos em camada, os quais apresentam área específica de aproximadamente 700 a 800 m²/g^[12,14].

Para explicar o efeito compatibilizante da argila em blendas, alguns mecanismos têm sido sugeridos:

i) modificação da tensão interfacial, ii) inibição da coalescência devido a presença de argila localizada entre as fases agindo como uma barreira, iii) mudanças da viscosidade das fases devido a presença da argila, iv) imobilização das moléculas da fase dispersa, ou da matriz, pela criação de redes físicas quando a concentração de argila é superior ao limite de percolação, v) redução da mobilidade das moléculas da fase dispersa, ou da matriz, devido a fortes interações químicas com as nanopartículas e vi) miscibilidade do sal utilizado na modificação da argila com um dos dois componentes da blenda^[12,15].

Os biopolímeros, polímeros provenientes de fontes renováveis^[16] e os polímeros biodegradáveis, polímeros capazes de se degradar sob a ação de microorganismos^[17], vêm ganhando mercado por proporcionarem menor impacto ambiental desde sua síntese até sua decomposição^[18]. O poli (ácido láctico) – PLA, o qual é proveniente de fonte renovável e é biodegradável vem sendo bastante estudado, pois além de apresentar um caráter ambiental positivo também pode ser processado por extrusão e injeção, possui boa transparência e elevado módulo elástico. Entretanto, o PLA possui elevada rigidez, fragilidade e baixa resistência no estado fundido o que inviabiliza sua processabilidade na forma de filmes planos e soprados, por termoformagem, além de impossibilitar sua utilização em peças nas quais uma boa resistência ao impacto seja requerida^[18,19]. Para contornar estes problemas e ampliar suas possibilidades de aplicações, blendas^[20-22] e nanocompósitos^[5,21,23] de PLA vêm sendo estudados. Nanocompósitos obtidos a partir de blendas de PLA com outros polímeros também vêm sendo estudados, porém com um número ainda limitado de publicações^[24,25].

Recentemente, Brito et al.^[19] estudaram blendas de poli (ácido láctico) com o terpolímero (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila), EMA-GMA, preparadas por fusão, onde a concentração de EMA-GMA foi variada. A adição do EMA-GMA ao PLA proporcionou melhora na resistência ao impacto e no alongamento até a ruptura do PLA, sendo obtida uma blenda menos frágil e mais flexível que o PLA puro. Essas melhoras foram atribuídas a reações dos grupos funcionais terminais do PLA com grupos epóxi presentes no EMA-GMA.

Portanto, dando continuidade ao trabalho anterior de Brito et al.^[19], o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição da argila organofílica Cloisite 20A a blenda PLA/EMA-GMA analisando seu efeito nas propriedades mecânicas e morfológicas por meio de ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura e DRX. Um estudo da interação entre a argila e o EMA-GMA também foi realizado por meio de reometria de torque.

Experimental

Materiais

Poli (ácido láctico) - PLA, Ingeo® 2002D, NatureWorks/Cargill. Esse PLA contém 4,25% de isômeros D e 0,3% de monômero residual^[26]. Densidade relativa de 1,24, IF = 4-8 g/10 min (190°C/2,16 kg), Tg = 58 °C, Tm = 153 °C e módulo de Young, E = 3,5 GPa. Terpolímero de (etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila), EMA-GMA, Lotader® AX8900, Arkema.

Esse terpolímero contém 24% de acrilato de metila e 8% de metacrilato de glicidila. Densidade de 0,95 g/cm³, IF = 6 g/10min (190°C/2,16 kg) e módulo de Young, E = 8 MPa. Argila organofílica Cloisite® 20A, C20A, Southern Clay Products. É uma argila montmorilonita sódica, modificada quimicamente com sal quaternário de amônio de cloreto de dimetil di(estearina hidrogenada), 2M2HT, onde T representa aproximadamente 65% de C18, 30% de C16 e 5% de C14. A Figura 1 apresenta as estruturas moleculares do PLA (a), do EMA-GMA (b) e do sal utilizado na organofiliação da Cloisite 20A (c).

Métodos

Para realização desse estudo foram confeccionadas blendas de PLA/EMA-GMA e nanocompósitos obtidos a partir dessas blendas nas quais a argila C20A foi adicionada. Para preparação das blendas, o PLA e o EMA-GMA foram misturados em extrusora dupla-rosca, como reportado em trabalho anterior^[19]. Antes de ser utilizado, o PLA foi secado em estufa a vácuo a 80 °C durante 4h, como sugerido pelo fabricante. Para obtenção dos nanocompósitos, o EMA-GMA e a C20A foram pré-misturados em um misturador fechado Rheocord 600 acoplado a um equipamento Haake System 90, com rotores do tipo roller operando a 50 rpm sob temperatura de 180 °C e atmosfera de ar, durante 10 minutos. O concentrado, EMA-GMA/C20A, obtido a partir da pré-mistura foi em seguida diluído no PLA em uma extrusora dupla-rosca, cônica, contra-rotacional, acoplada a um equipamento Haake System 90, com perfil de temperatura de 100 °C-170 °C-180 °C-180 °C e velocidade de rosca de 50 rpm. Após extrusado o material foi granulado, secado a 80 °C em estufa a vácuo durante 12h e moldado por injeção para obtenção de corpos de prova de tração e impacto confeccionados segundo as normas ASTM D638 e D256, respectivamente. Para isto foi utilizada uma injetora Fluidmec, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 160 °C e a temperatura do molde de 20 °C. A Figura 2 ilustra a rota do processo utilizado para obtenção dos nanocompósitos PLA/EMA-GMA/C20A.

Durante a pré-mistura, as curvas de evolução do torque em função do tempo foram registradas e utilizadas para estudos posteriores.

As análises de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em um aparelho XRD-6000, Shimadzu, utilizando radiação Ka do cobre, tensão de 40 kV, corrente

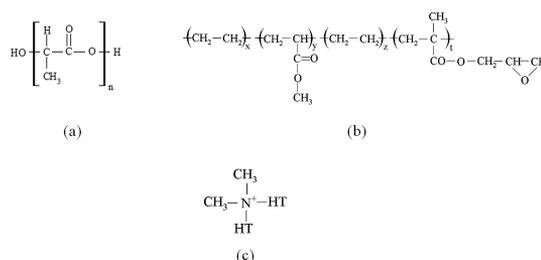


Figura 1. Estruturas moleculares do PLA (a), do EMA-GMA (b) e do sal utilizado na organofiliação da C20A (c).

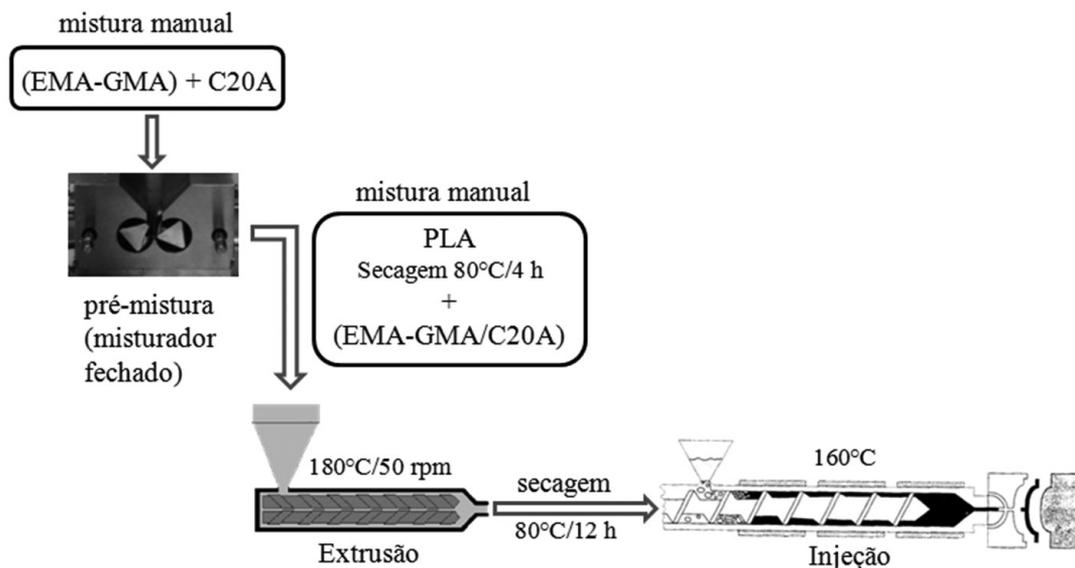


Figura 2. Rota do processo utilizado para obtenção dos nanocompósitos PLA/EMA-GMA/C20A.

de 30 mA, varredura 2θ variando de 2 a 10° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As distâncias interlamelares (d) da argila nos nanocompósitos foram inferidas a partir da posição dos picos nos difratogramas, de acordo com a lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Onde θ é o ângulo de difração, $n = 1$ e $\lambda = 0,154$ nm (K α Cu).

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento AG-IS da Shimadzu, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D638, em temperatura ambiente. Os ensaios de impacto Izod foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast e pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D256, em temperatura ambiente. Os entalhes com profundidade de 2,5 mm foram feitos em um entalhador Notschvis da Ceast. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova. As superfícies de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto foram recobertas com ouro e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu SSX-550 Superscan, a uma voltagem de 15 kV, sob alto vácuo.

Resultados e Discussão

Reometria de torque

A reometria de torque é um ensaio que fornece, por meio do monitoramento do torque em função do tempo, evidências da ocorrência de reações químicas e/ou interações entre os componentes de uma mistura. A ocorrência de reações químicas é indicada pelo aumento do torque em função do tempo, promovido por ligações cruzadas e/ou extensão de cadeia ou pela redução do torque em função do tempo, promovida por perda de massa molar^[28]. A Figura 3 ilustra as curvas do torque

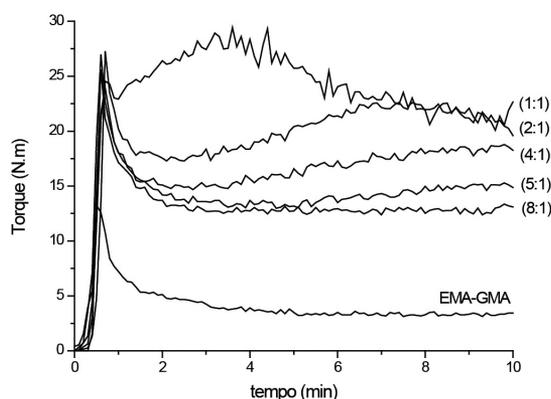


Figura 3. Variação do torque em função do tempo para diferentes concentrações de C20A no EMA-GMA (EMA-GMA:C20A).

para diferentes proporções em massa do EMA-GMA com a argila C20A, na qual se observa que o comportamento da curva do EMA-GMA é fortemente influenciado pela adição da argila.

Nos primeiros minutos do ensaio, o torque alto, na forma de um pico acentuado, indica que o EMA-GMA encontra-se no estado sólido. A medida que o terpolímero começa a fundir, o torque diminui gradativamente. Entretanto, após a fusão, para algumas composições, o torque começa a aumentar em função do tempo indicando uma possível ocorrência de reações químicas. Além disso, a inclinação da curva aumenta com o aumento da concentração de C20A, indicando que o processo reativo ocorreu de forma mais rápida^[2,27]. Outra possível explicação para o aumento gradativo do torque seria uma boa interação entre a argila e o terpolímero, ou seja, uma progressiva intercalação do EMA-GMA entre as lamelas da C20A e/ou esfoliação da argila ao longo

do tempo de residência no misturador, conduzindo a um aumento da área superficial das partículas da argila, aumentando sua interface com o polímero, o que resulta em maior viscosidade do sistema com o passar do tempo de mistura^[8].

As interações que ocorrem entre o polímero e a interface da argila são bastante complexas^[29]. Alguns autores sugerem que o aumento do torque em função do tempo pode ser devido à ocorrência de ligações cruzadas e que a argila organofílica, devido a presença de grupos funcionais amina (íons), se comporta como agente acelerador de cura promovendo a vulcanização^[2,27,30]. Segundo Gent^[31], o bloco EMA presente no EMA-GMA é um elastômero que possui uma pequena quantidade de grupos carboxilas como sítios de cura e, aminas e peróxidos são usados como agentes de cura. Outro mecanismo sugerido por Utracki^[32] é que os grupos OH presentes na argila podem formar ligações de hidrogênio e/ou ligações covalentes com o polímero.

Difração de raios X

O difratograma de raios X da argila Cloisite 20A é apresentado na Figura 4. A distância interplanar basal (d_{001}) determinada experimentalmente foi de 2,1 nm. Observa-se também a presença de um pico de baixa intensidade, 1,1 nm, atribuído a reflexão (d_{002})^[32-34].

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios X dos nanocompósitos obtidos a partir de blendas PLA/EMA-GMA, nas quais foram incorporadas 2,5% em peso da argila C20A. Nanocompósitos polímero-argila obtidos por intercalação no estado fundido resultam em três morfologias da argila: tactóides remanescente (indicados por picos ao redor de 2 nm), argila intercalada (picos em 3,7-3,8 nm) e argila esfoliada (não aparece no DRX). Embora por DRX não se possa detectar, argila esfoliada também existe nesses nanocompósitos. A partir dos difratogramas da Figura 5 observa-se que as composições PLA/EMA-GMA/C20A (77,5/20/2,5) e PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) apresentam estruturas de nanocompósitos intercalados tendo o espaçamento basal da C20A aumentado de 2,1

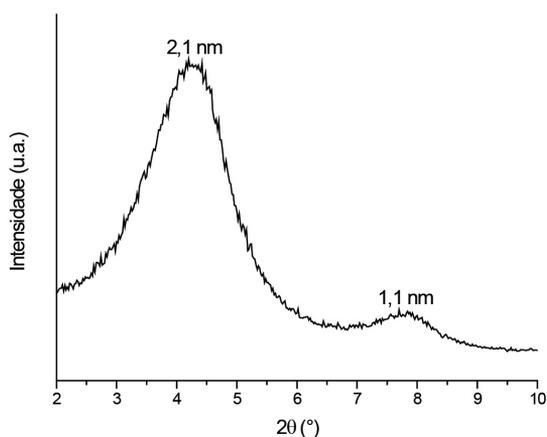


Figura 4. Difratograma da argila Cloisite 20A.

para 3,7 e 3,8 nm quando incorporada nas respectivas blendas. A composição PLA/EMA-GMA/C20A (92,5/5/2,5) apresentou estrutura de microcompósito, pois não houve aumento da distância interplanar basal das camadas da C20A. A Tabela 1 sumariza os ângulos e os espaçamentos interplanares basais da C20A nas composições PLA/EMA-GMA/C20A, obtidos a partir dos difratogramas de raios X.

Segundo Fenouillot et al.^[15], para se formular nanocompósitos a partir de blendas é necessário não apenas controlar a morfologia da blendas, ou seja, a forma e o tamanho da fase dispersa e sua adesão com a matriz mas também controlar a dispersão e distribuição da carga. No item sobre propriedades mecânicas será discutida a influência da dispersão da argila nas propriedades das composições.

Morfologia

Como as propriedades mecânicas de sistemas poliméricos multifásicos dependem fortemente de suas morfologias^[2,35], fotomicrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a partir das superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto, com o objetivo de identificar a estrutura das fases das amostras. A Figura 6 apresenta as fotomicrografias das blendas sem e com a presença da argila C20A. Na coluna da esquerda estão as fotomicrografias das blendas sem argilas e, na da direita, as das blendas com argila. Nas fotomicrografias da coluna à esquerda, observa-se que, com o aumento da concentração de EMA-GMA

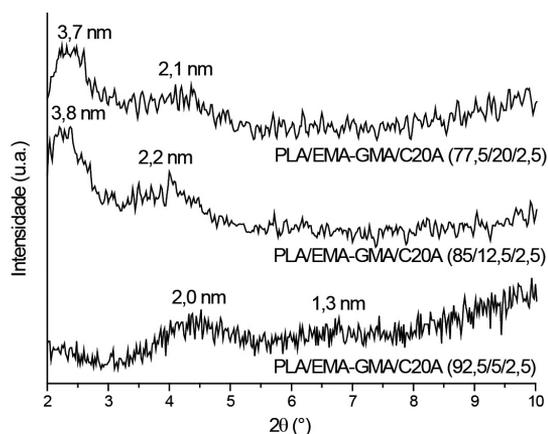


Figura 5. Difratogramas de raios X dos nanocompósitos obtidos a partir de blendas PLA/EMA-GMA.

Tabela 1. Ângulos e espaçamentos interplanares basais da C20A antes e após incorporada nas blendas PLA/EMA-GMA.

Composição	2θ (°)		espaçamento basal (nm)	
	1	2	1	2
C20A	4,1	7,8	2,1	1,1
PLA/EMA-GMA/C20A (77,5/20/2,5)	2,4	4,2	3,7	2,1
PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5)	2,3	4,0	3,8	2,2
PLA/EMA-GMA/C20A (92,5/5/2,5)	4,4	6,8	2,0	1,3

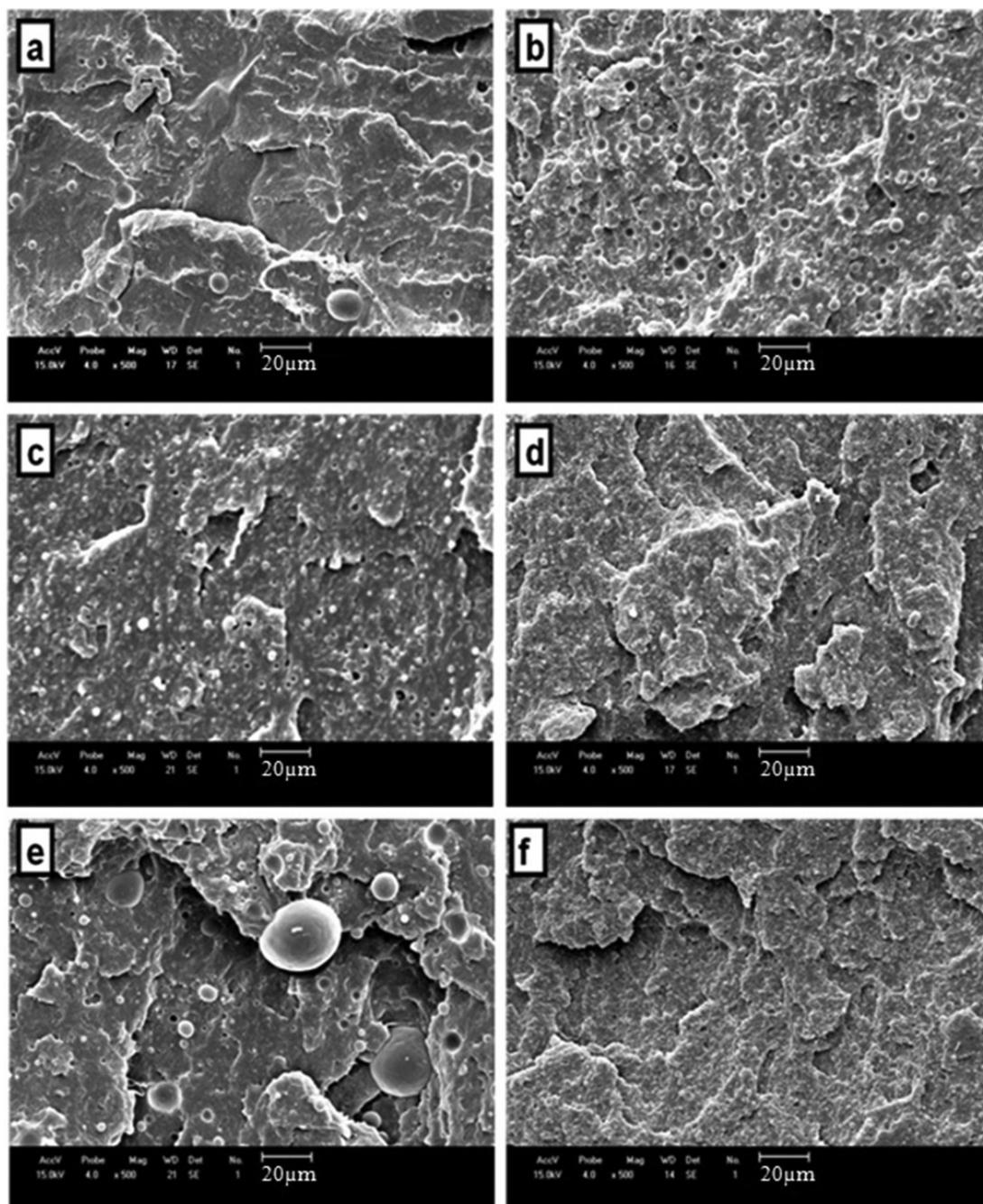


Figura 6. Fotomicrografias obtidas por MEV para: (a) PLA/EMA-GMA (95/5); (b) PLA/EMA-GMA/C20A (92,5/5/2,5); (c) PLA/EMA-GMA (87,5/12,5); (d) PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5); (e) PLA/EMA-GMA (80/20) e (f) PLA/EMA-GMA/C20A (77,5/20/2,5). Aumento de 500x.

a morfologia das blendas varia, como discutido em trabalho anterior^[19]. Comparando a coluna da esquerda com a coluna da direita, isto é, as blendas sem e com argila, respectivamente, observa-se que a adição da argila causou uma considerável mudança na morfologia, proporcionando a obtenção de uma fase dispersa mais refinada e homogênea, ou seja, atuando como agente compatibilizante, impedindo a coalescência^[12].

Propriedades mecânicas

A Tabela 2 apresenta um comparativo entre as propriedades mecânicas das blendas com e sem argila. Como referência, as propriedades mecânicas do PLA puro também foram obtidas. A adição do terpolímero EMA-GMA e da C20A influenciaram significativamente as propriedades do PLA. O terpolímero EMA-GMA apresenta blocos elastoméricos (EMA)^[31], os quais

Tabela 2. Módulo, alongamento até a ruptura e resistência ao impacto para o PLA puro e para as blendas sem e com argila.

Composições	Módulo (GPa)	Resistência ao impacto (J/m)	Alongamento até a ruptura (%)
PLA	3,2 ± 0,06	31,4 ± 3,2	3,3 ± 0,5
PLA/EMA-GMA (95/5)	2,8 ± 0,02	40,7 ± 5,0	1,8 ± 0,2
PLA/EMA-GMA/C20A (92,5/5/2,5)	2,8 ± 0,00	37,0 ± 5,6	0,8 ± 0,0
PLA/EMA-GMA (87,5/12,5)	2,6 ± 0,07	95,3 ± 13,7	3,4 ± 2,4
PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5)	2,3 ± 0,06	104,2 ± 10,0	9,8 ± 2,0
PLA/EMA-GMA (80/20)	2,0 ± 0,04	64,5 ± 6,3	6,5 ± 3,2
PLA/EMA-GMA/C20A (77,5/20/2,5)	1,9 ± 0,02	84,7 ± 3,7	1,4 ± 0,2

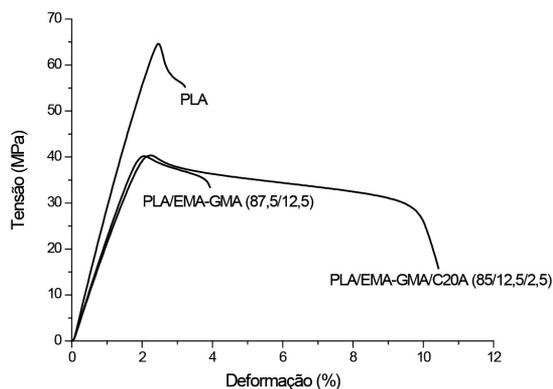


Figura 7. Curvas tensão-deformação do PLA puro, da blenda PLA/EMA-GMA (87,5/12,5) e do nanocompósito PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5).

promovem flexibilidade e blocos com grupos reativos (GMA), os quais podem reagir com os grupos funcionais terminais do PLA promovendo maior adesão entre as fases da blenda. Quando adicionado ao PLA, o EMA-GMA causou redução do módulo, sendo esta redução proporcional ao aumento da concentração de EMA-GMA. A adição da argila C20A causou uma redução adicional no módulo das blendas. Para todas as composições, os valores dos módulos foram inferiores ao do PLA puro, indicando que materiais menos rígidos foram obtidos.

As blendas com argila, PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) e PLA/EMA-GMA/C20A (77,5/20/2,5), apresentaram, em média, resistência ao impacto (R.I.) superior a das blendas sem argila. A composição PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) foi a que apresentou maior R.I., excedendo três vezes a R.I. do PLA puro. O alongamento até a ruptura dessa composição também apresentou aumento comparado a sua respectiva blenda sem argila. Como pode ser observado a partir da Figura 7, o alongamento até a ruptura da composição PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) foi aproximadamente três vezes superior ao do PLA puro. Além do aumento da R.I. e do alongamento até a ruptura, a presença da argila nas blendas também promoveu aumento da tenacidade do material, calculada a partir da área sob a curva tensão vs. deformação, como pode ser observado a partir da Figura 7. Enquanto a blenda com argila apresenta tenacidade média

de 14 J, a blenda sem argila apresenta tenacidade de 4,8 J e o PLA puro de 6,3 J.

A diminuição do módulo e aumento da resistência ao impacto, alongamento até a ruptura e tenacidade das blendas com argila se devem, provavelmente, a ação compatibilizante que a mesma exerce nas blendas, como discutido no item sobre a morfologia. Pode-se inferir também que o grau de dispersão da argila influencia nas propriedades das blendas, pois, melhores propriedades foram alcançadas para as blendas que apresentaram estrutura de nanocompósitos intercalados, PLA/EMA-GMA/C20A (85/12,5/2,5) e PLA/EMA-GMA/C20A (77,5/20/2,5), do que a que apresentou estrutura de microcompósito, PLA/EMA-GMA/C20A (92,5/5/2,5).

Conclusões

Neste trabalho foi investigada a influência da argila organofílica Cloisite 20A nas propriedades da blenda PLA/EMA-GMA. Estudos por reometria de torque indicaram que a argila organofílica C20A pode ter reagido quimicamente com o terpolímero EMA-GMA e que a velocidade de reação aumenta à medida que a concentração de C20A aumenta. A reometria de torque também evidenciou mudanças na estrutura da argila, passando de tactóide a intercalada e finalmente esfoliada, durante o tempo de residência no misturador. Nanocompósitos com estrutura intercalada e microcompósitos foram obtidos. O estado de dispersão da argila influenciou as propriedades mecânicas das blendas, deste modo, os nanocompósitos intercalados apresentaram melhor balanço de propriedades comparados aos microcompósitos. A partir das análises morfológicas e dos ensaios mecânicos evidenciou-se que a adição da argila proporcionou redução do tamanho das partículas da fase dispersa, ou seja, atuou como agente compatibilizante, resultando em aumento da resistência ao impacto, entretanto, sem que houvesse perda considerável do módulo de rigidez.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro, a empresa Arkema na pessoa do Eng. Aldo Silvio, pela doação do Lotader, e a empresa Cargill pela doação do PLA.

Referências Bibliográficas

1. Utracki, L. A. – “Polymer Blends Handbook, v.1”, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (2002).

2. Liu, H.; Chen, F.; Liu, B.; Estep, G. & Zhang, J. – *Macromolecules*, **43**, p.6058 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/ma101108g>
3. Agrawal, P.; Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. – *Polímeros*, **18**, p.152 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000200013>
4. Rodrigues, A. W.; Brasileiro, M. I.; Araújo, W. D.; Araújo, E. M.; Neves, G. A. & Mélo, T. J. A. – *Polímeros*, **17**, p.219 (2007).
5. Ray, S. S. & Bousmina, M. – *Prog. Mater. Sci.*, **50**, p.962 (2005).
6. Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. & Ito, E. N. – *Polímeros*, **17**, p.104 (2007).
7. Brito, G. F.; Oliveira, A. D.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Barbosa, R. & Ito, E. N. *Polímeros*, **18**, p.170 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000200015>
8. Varghese, S. & Karger-Kocsis J. – *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, p.813 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/app.13173>
9. Agrawal, P.; Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. – *Polímeros*, **21**, p.383 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000062>
10. Chen, T. K.; Tien, Y. I. & Wei, K. H. – *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, p.2225 (1999). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990701\)37:13<2225::AID-POLA37>3.0.CO;2-Z](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990701)37:13<2225::AID-POLA37>3.0.CO;2-Z)
11. Tabtiang, A.; Lumlong, S. & Venables, R. A. – *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **39**, p.293, 2000. <http://dx.doi.org/10.1081/PPT-100100030>
12. Ray, S. S.; Pouliot, S.; Bousmina, M. & Utracki, L. A. – *Polymer*, **45**, p.8403 (2004).
13. Khatua, B. B.; Lee, D. J.; Kim, H. Y. & Kim, J. K. – *Macromolecules*, **37**, p.2454 (2004). <http://dx.doi.org/10.1021/ma0352072>
14. Paul, D. R. & Robeson, L. M. – *Polymer*, **49**, p.3187 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
15. Fenouillot, F.; Cassagnau, P. & Majesté, J. C. – *Polymer*, **50**, p.1333 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.12.029>
16. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT - “NBR 15448-1: Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis, Parte 1: Terminologia”, ABNT.
17. American Society for Testing and Materials - ASTM - “D6400-04: Standard Specification for Compostable Plastics”.
18. Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. – *Rev. Eletr. Mater. Proc.*, **6**, p.127 (2011).
19. Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. – *Polímeros*, **22**, p.1 (2012).
20. Rasal, R. M.; Janorkar, A. V. & Hirt, D. E. – *Prog. Polym. Sci.*, **35**, p.338 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
21. Liu, H. & Zhang, J. – *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **49**, p.1051 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/polb.22283>
22. Nampoothiri, K. M.; Nair, N. R. & John, R. P. – *Biores. Technol.*, **101**, p.8493 (2010).
23. Bordes, P.; Pollet, E. & Avérous, L. – *Prog. Polym. Sci.*, **34**, p. 125 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002>
24. Balakrishnan, H.; Hassan, A.; Wahit, M. U.; Yussuf, A. A. & Razak, S. B. A. – *Mater. Des.*, **31**, p.3289 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.008>
25. Kumar, M.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. & Parvaiz, M. R. – *Biores. Technol.*, **101**, p.8406 (2010). PMID:20573502. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.075>
26. Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O. O. & MasPOCH M. L. – *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, p.116 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.045>
27. Liu, H.; Song, W.; Chen, F.; Guo, L. & Zhang, J. – *Macromolecules*, **44**, p.1513 (2011). <http://dx.doi.org/10.1021/ma1026934>
28. Agrawal, P.; Rodrigues, A. W. B.; Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. – *Rev. Eletr. Mater. Proc.*, **4**, p.01 (2009).
29. Shi, H.; Lan, T. & Pinnavaia, T. J. – *Chem. Mater.*, **8**, p.1584, (1996). <http://dx.doi.org/10.1021/cm960227m>
30. Alipour, A.; Naderi, G.; Bakhshandeh, G. R.; Vali, H. & Shokoohi, S. – *Inter. Polym. Process.*, **26**, p.48 (2011). <http://dx.doi.org/10.3139/217.2381>
31. Gent, A. N. – “Engineering with rubber”, Carl Hanser Verlag, Munich (2001).
32. Utracki, L. A. – “Clay-Containing Polymeric Nanocomposites, v.1”, Rapra Technology Limited, United Kingdom (2004).
33. Morelli, F. C. & Ruvolo Filho, A. – *Polímeros*, **20**, p.121 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000014>
34. Paiva, L. B. & Morales A. R. – *Polímeros*, **16**, p.136 (2006).
35. Ambrosio, J. D.; Larocca, N. M.; Pessan, L. A. & Hage E. – *Polym. Eng. Sci.*, **50**, p.2382 (2010).

Enviado: 30/05/12
Reenviado: 27/08/12
Aceito: 04/09/12