



Joana Filipa Magalhães da Rosa

Licenciatura em Ciência dos Materiais

Extrusão friccional de compósitos de policaprolactona reforçados por nanoargilas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Orientador: Professor Doutor Alexandre José da Costa Velhinho,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova
de Lisboa

Co-orientador: Professor Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova
de Lisboa

Júri:

Presidente: João Pedro Botelho Veiga

Arguentes: Maria Teresa Varanda Cidade

Vogais: Alexandre José da Costa Velhinho

Setembro, 2019



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Extrusão friccional de compósitos de policaprolactona reforçados por nanoargilas

Copyright © Joana Filipa Magalhães da Rosa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Even miracles take a little time

Fairy Godmother, Cinderella

AGRADECIMENTOS

Nesta seção gostaria de exprimir o meu profundo agradecimento a todas as pessoas que, de uma forma ou de outra, estiveram envolvidas no meu percurso académico e tornaram tudo isto realidade.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Alexandre Velhinho, por me ter dado a oportunidade de desenvolver este tema. Muitíssimo obrigado por toda a ajuda que mostrou ao longo do percurso. Obrigada pela paciência e apoio nos momentos mais críticos e por todo o conhecimento que me transmitiu, quer durante esta dissertação, quer durante estes últimos 5 anos.

Em segundo lugar gostaria de agradecer ao meu co-orientador, Professor Doutor João Paulo Borges, por toda a disponibilidade e auxílio que me deu sempre que precisei. Um grande obrigado por tudo o que faz pelos estudantes de Engenharia de Materiais.

Um grande agradecimento ao Professor Doutor Telmo Santos que tanto me ajudou com o processo de obtenção dos meus compósitos e por me esclarecer todas as dúvidas.

Um agradecimento especial ao Professor Doutor Jorge Silva pela disponibilidade e paciência na realização dos ensaios de citotoxicidade.

Um obrigada gigante ao Professor Doutor José Covas, e a toda a equipa que trabalha com ele, por me terem recebido de braços abertos na Universidade do Minho e por toda a colaboração neste trabalho.

Não poderia deixar de agradecer igualmente ao Professor Doutor Manuel Pereira por ter sido tão simpático e disponível na minha visita ao Instituto Superior Técnico.

Um grande obrigado aos engenheiros Andreia Lopes, Edgar Camacho e Joana Raminhos por me terem ajudado tanto e terem dado sempre diversas opiniões sobre este trabalho.

A todos os professores do Departamento de Ciências dos Materiais por tudo o que me ensinaram ao longo deste percurso. Obrigada!

A todos os meus colegas, que entraram nesta faculdade no mesmo dia que eu e que me acompanharam ao longo destes cinco anos, um enorme obrigada. Um agradecimento especial à Rita, Adriana, Penha, Sara, Parada, João Duarte, Tomás, David e João Oliveira por serem os melhores colegas de sempre e uns grandes amigos. Ao “Núcleo” por todas as gargalhadas partilhadas e por todo o apoio nos momentos difíceis. Aos restantes colegas de Engenharia de Materiais especialmente àqueles que me acompanharam nestes 5 anos e tantas vezes me ajudaram. Obrigada, obrigada, obrigada! Um agradecimento muito especial ao Pedro Sousa, mais conhecido por Areias, por todos os conselhos e apoio que me deu.

Um profundo agradecimento a todos os meus amigos e família por serem incansáveis e estarem sempre, sempre, sempre lá para mim.

Por último, o mais sincero e profundo agradecimento aos meus pais. Por serem o exemplo de tudo aquilo que ambiciono ser um dia. Por serem extraordinários. Por serem de outro mundo. Obrigada do fundo do coração por todo o apoio, carinho e amor. Obrigada por me ajudarem a superar-me dia após dia. Por me darem força e nunca me deixarem desistir. Um OBRIGADO não chega para vos agradecer!

RESUMO

As problemáticas associadas à utilização dos plásticos convencionais têm preocupado a comunidade científica, que vê na utilização de polímeros biodegradáveis uma possível forma de resolver o problema. A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um polímero biodegradável e biocompatível, mas as propriedades mecânicas apresentadas por este nem sempre são adequadas para as aplicações contempladas. A adição, em pequenas quantidades, de reforço constitui uma opção para resolver as limitações apresentadas, devendo averiguar-se se esta adição influencia a biocompatibilidade deste polímero para ser possível a sua utilização em dispositivos biomédicos. Neste estudo foram elaborados nanocompósitos de PCL reforçados por argilas de Montmorilonite – uma não modificada (CNa⁺) e uma organicamente modificada (C30B) – correspondentes a teores de 1%, 2% e 3% de reforço (percentagem em peso). Foi utilizada uma extrusora de duplo fuso para a obtenção da pré-mistura. Seguidamente procedeu-se à extrusão friccional da pré-mistura, com o objetivo de estudar a influência deste processo nas características do compósito obtido. O nanocompósito foi analisado através das técnicas de FTIR, XRD e TGA, procedendo-se igualmente à sua caracterização mecânica (ensaios de flexão e compressão) e ao estudo da sua biocompatibilidade. Os resultados de FTIR e TGA evidenciaram a mesma estrutura química, bem como a mesma gama de temperaturas de degradação do PCL, tanto da pré-mistura como após a extrusão friccional. As análises de XRD evidenciaram uma estrutura intercalada após a obtenção da pré-mistura, sendo que não se verificou influência do processamento por extrusão friccional no processo de intercalação/exfoliação do nanocompósito. Verificaram-se incrementos nos valores das propriedades mecânicas (nomeadamente da rigidez) nos nanocompósitos obtidos, comparativamente com o PCL não reforçado, sendo este efeito mais acentuado no caso da utilização da argila C30B. Os ensaios de citotoxicidade permitiram concluir uma maior biocompatibilidade dos nanocompósitos contendo a argila CNa⁺ comparativamente com aqueles em que se recorreu à argila C30B.

Palavras-chaves: nanocompósitos, poli(ϵ -caprolactona), argilas de Montmorilonite, argilas organicamente modificadas, extrusão friccional

ABSTRACT

The negative impacts stemming from the use of traditional plastic materials have attracted the attention of scientists, who believe that using biodegradable polymers could be a possible way to minimize such impacts. Polycaprolactone (PCL) is a biodegradable and biocompatible polymer but its mechanical properties limit their range of applications. The addition of nanofillers, even in small quantities, seems to be an option to solve the limitations of biodegradable polymers, even though verification is still warranted whether such addition influences the biocompatibility of the polymer so that it can be used in biomedical devices. In this work, PCL/Na⁺-Montmorillonite nanocomposites and PCL/C30B nanocomposites with 1, 2 and 3 wt% of clays were obtained. First, both materials were mixed using a twin-extruder, after which the mixture was processed via frictional extrusion to fabricate the fully formed nanocomposite part. The main purpose has been to study the influence of this process on the behaviour of the nanocomposites obtained. The samples were analyzed by FTIR, XRD and TGA techniques, prior to its mechanical characterization (bending and compression tests) and biocompatibility studies. The FTIR and TGA results show the same chemical structure and the same range of PCL degradation temperatures both for the pre-mixtures after the final frictionally extruded composites. The XRD analyses showed an intercalation structure after mixing and revealed no influence arising from the frictional extrusion processing on the material's intercalation/exfoliation process. Enhancement of the measured mechanical properties (especially the stiffness) was observed in the nanocomposites comparatively to unreinforced PCL. The mechanical characterization also showed some evidence of a more marked increase in modulus when the C30B clay was used as reinforcement. The cytotoxicity analyses showed a higher biocompatibility for CNa⁺ nanocomposites, when compared to the C30B nanocomposites.

Keywords: nanocomposites, polycaprolactone, Montmorillonite clay, organoclay, frictional extrusion

Conteúdo

AGRADECIMENTOS.....	VII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT.....	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XV
LISTA DE TABELAS.....	XVII
SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS.....	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. MOTIVAÇÃO.....	1
1.2. NANOCOMPÓSITOS.....	1
1.2.1. <i>Generalidades</i>	1
1.2.2. <i>Classificação dos nanocompósitos</i>	1
1.2.3. <i>Principais métodos de obtenção de nanocompósitos polímero/nanoargila</i>	2
1.3. MONTMORILONITE.....	2
1.3.1. <i>Modificação da superfície</i>	3
1.3.2. <i>Estruturas dos nanocompósitos</i>	4
1.4. DESENVOLVIMENTOS NOS NANOCOMPÓSITOS PCL+MMT.....	4
1.5. EXTRUSÃO FRICCIONAL.....	5
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
2.1. MATERIAIS.....	7
2.2. MÉTODOS.....	7
2.2.1. <i>Caracterização da poli(ϵ-caprolactona)</i>	7
2.2.2. <i>Caracterização das nanoargilas</i>	7
2.2.3. <i>Moagem criogénica de PCL</i>	7
2.2.4. <i>Extrusão da pré-mistura</i>	8
2.2.5. <i>Caracterização da pré-mistura</i>	8
2.2.6. <i>Extrusão friccional de PCL e caracterização</i>	8
2.2.7. <i>Extrusão friccional do compósito</i>	9
2.2.8. <i>Caracterização do compósito</i>	9
3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	10
3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	10
3.1.1. <i>Caracterização da poli(ϵ-caprolactona)</i>	10
3.1.1.1. <i>Análise de XRD</i>	10
3.1.1.2. <i>Análise de FTIR</i>	11
3.1.1.3. <i>Análise térmica</i>	11
3.1.2. <i>Caracterização das argilas</i>	12
3.1.2.1. <i>Análise de XRD</i>	12
3.1.2.2. <i>Análise de FTIR</i>	13
3.1.2.3. <i>Termogravimetria</i>	13
3.2. MOAGEM CRIOGÉNICA DE PCL.....	14
3.3. EXTRUSÃO DA PRÉ-MISTURA.....	15
3.4. CARACTERIZAÇÃO DA PRÉ-MISTURA.....	16
3.4.1. <i>Análise de XRD</i>	16
3.4.2. <i>Análise de FTIR</i>	17
3.4.3. <i>Termogravimetria</i>	17
3.5. EXTRUSÃO FRICCIONAL DE PCL E CARACTERIZAÇÃO.....	19
3.6. EXTRUSÃO FRICCIONAL DO COMPÓSITO.....	19

3.7. CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO.....	20
3.7.1. <i>Análise de XRD</i>	20
3.7.2. <i>Análise de FTIR</i>	22
3.7.3. <i>Análise térmica</i>	22
3.7.4. <i>Ensaio de compressão</i>	23
3.7.5. <i>Ensaio de flexão</i>	25
3.7.6. <i>Ensaio de citotoxicidade</i>	26
3.7.7. <i>Microtomografia</i>	27
4. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	28

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura da Montmorilonite.....	3
Figura 1.3 - Padrões típicos de XRD para compósitos.....	4
Figura 1.2 - Representação esquemática dos diferentes tipos de nanocompósitos.....	4
Figura 1.4 - Figura esquemática da extrusão friccional.....	5
Figura 2.1 - Fusão para adição da pré -mistura e extrusora modular de duplo fusão.....	8
Figura 2.2 - Detalhe do fusão utilizado.....	8
Figura 2.3 - Fresadora utilizada com a incorporação da ferramenta.....	9
Figura 2.4 - Ferramenta para a extrusão friccional.....	9
Figura 2.5 - Detalhe da montagem com a ferramenta.....	9
Figura 3.1 - Difratoograma de XRD do PCL.....	10
Figura 3.2 - Espectro de FTIR do PCL.....	11
Figura 3.3 - Curva termogravimétrica do PCL.....	11
Figura 3.4 - Difratoograma das argilas.....	12
Figura 3.5 - Espectros de FTIR das argilas.....	13
Figura 3.6 - Curva de TGA.....	13
Figura 3.7 - Curvas de DTGA.....	13
Figura 3.8 - Pellets de PCL antes da moagem.....	14
Figura 3.9 - Pellets de PCL após a moagem.....	14
Figura 3.10 - a) PCL b) PCL+1%CNa ⁺ c) PCL+2%CNa ⁺ d) PCL+3%CNa ⁺ e) PCL+1%C30B f) PCL+2%C30B g) PCL+3%C30B.....	15
Figura 3.11 - Difratoograma para a pré-mistura com C30B.....	16
Figura 3.12 - Difratoograma para a pré-mistura com CNa ⁺	16
Figura 3.13 - Espectro de FTIR da pré-mistura com CNa ⁺	17
Figura 3.14 - Espectro de FTIR da pré-mistura com C30B.....	17
Figura 3.15 - Curva termogravimétrica da pré-mistura de CNa ⁺	17
Figura 3.16 - Curva termogravimétrica da pré-mistura de C30B.....	17
Figura 3.17 - Corte das amostras de PCL obtidas por extrusão friccional a) topo b) meio c) base	19
Figura 3.18 - Provete do compósito PCL+1%CNa ⁺ (em peso).....	19
Figura 3.19 - Detalhe do provete do compósito PCL+1%CNa ⁺ (em peso).....	20
Figura 3.20 - Variação do momento de rotação durante o processo de extrusão friccional.....	20

Figura 3.21 - Espectro de XRD para os compósitos de C30B.....	21
Figura 3.22 - Espectro de XRD para os compósitos de CNa ⁺	21
Figura 3.23 - Comparação dos espectros de FTIR antes e depois da extrusão friccional	22
Figura 3.24 - Resultados do ensaio de compressão aos compósitos com a argila C30B	23
Figura 3.25 - Resultados do ensaio de compressão aos compósitos com a argila CNa ⁺	23
Figura 3.26 - Resultados do ensaio de compressão aos compósitos com a argila CNa ⁺	25
Figura 3.27 - Resultados do ensaio de compressão aos compósitos com a argila C30B	25
Figura 3.28 - Representação dos resultados de viabilidade celular relativa	26
Figura 3.29 - Imagem obtida na análise de microtomografia.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Substituintes orgânicos das nanoargilas utilizadas	7
Tabela 3.1 - Dados obtidos da análise de XRD	12
Tabela 3.2 - Dados obtidos da análise das curvas de TGA e DTGA.....	14
Tabela 3.3 - Dados relativos à moagem criogénica.....	14
Tabela 3.4 - Dados obtidos da análise de XRD da pré-mistura.....	16
Tabela 3.5 - Dados obtidos da análise das curvas termogravimétricas da pré-mistura	18
Tabela 3.6 - Valores de densidade de amostras de PCL obtidas por extrusão friccional	19
Tabela 3.7 - Comparação dos valores da análise de XRD obtidos antes e depois da extrusão friccional	21
Tabela 3.8 - Resultados da variação de d_{001} da argila para o compósito após extrusão friccional	21
Tabela 3.9 - Dados da análise termogravimétrica dos compósitos obtidos	22
Tabela 3.10 - Resultados do grau de cristalinidade	23
Tabela 3.11 - Dados obtidos através dos ensaios de compressão	24
Tabela 3.12 - Dados obtidos através dos ensaios de flexão	25
Tabela 6.1 - Classificação dos materiais segundo a viabilidade celular apresentada.....	34

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

DSC	Differential Scanning Calorimeter (Calorimetria Diferencial de Varrimento)
FTIR	Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
MMT	Montmorilonite
PCL	Poli(ϵ -caprolactona)
SPD	Severe Plastic Deformation (Deformação Plástica Severa)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)
XRD	X-Ray Diffraction (Difração de raios X)

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação

Nos últimos anos, os problemas associados à acumulação de plásticos em fim de vida têm preocupado a comunidade científica, que acredita que o desenvolvimento e a utilização de polímeros biodegradáveis e amigos do ambiente pode contribuir para a resolução desta problemática [1,2].

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático linear, semicristalino, com baixo ponto de fusão (o qual varia entre 59 °C e 64 °C, dependendo do peso molecular e da cristalinidade) que apresenta uma temperatura de transição vítrea de -60 °C. É um polímero biocompatível, biodegradável, que apresenta uma boa miscibilidade com outros polímeros e uma boa solubilidade em solventes orgânicos [3,4]. Este polímero pode ser processado através dos equipamentos tradicionais de processamento de plásticos e as suas propriedades tornam este material adequado para diversas aplicações desde o uso agrícola até dispositivos biomédicos. Apresenta uma baixa taxa de degradação tornando-o um candidato para diversas aplicações na área biomédica e da engenharia de tecidos, nomeadamente para aplicações em que o material deve manter as suas propriedades físicas e mecânicas durante períodos de tempo alargados [5–8]. No entanto o seu preço relativamente elevado, as propriedades de barreira à água e a rigidez apresentada por este polímero têm limitado a sua utilização em larga escala como substituto dos polímeros tradicionais [9]. Por forma a superar as limitações apresentadas, uma das opções mais eficientes e baratas é a incorporação de *nanofillers*, como o caso das argilas, para a obtenção de nanocompósitos [9].

1.2. Nanocompósitos

1.2.1. Generalidades

A investigação centrada nos nanocompósitos de matriz polimérica tem ganho importância pela possibilidade de desenvolver materiais com propriedades melhoradas ou ajustáveis devido à incorporação de nanopartículas, em pequenas quantidades (geralmente inferiores a 5%), na matriz polimérica [10]. O conceito de nanocompósito surgiu no início dos anos 90, no grupo de pesquisa da Toyota, que produziu um compósito polimérico com argilas, tendo verificado melhorias significativas nas propriedades térmicas e mecânicas devido à adição das mesmas [11–13]. Os nanocompósitos apresentam, em geral, melhorias nas propriedades mecânicas, maior estabilidade térmica, propriedades de barreira ao gás, propriedades elétricas e até melhorias na taxa de biodegradação [10,14]. No entanto, para que estas melhorias sejam efetivas é importante ter em atenção que existem diversos fatores que afetam o papel das nanopartículas como reforço numa matriz polimérica, como por exemplo: os reforços devem possuir excelentes propriedades mecânicas (tais como o módulo de Young), apresentar elevado coeficiente de esbelte e uma grande área de superfície para permitir a interação com o polímero e devem apresentar-se devidamente dispersos na matriz, evitando a aglomeração [15]. Devido às suas propriedades únicas, os nanocompósitos encontram diversas aplicações em setores como o: energético (utilizados como materiais dielétricos ou tecnologia de separação) [16], alimentar (empacotamento de produtos) [14], farmacêutico (libertação de fármacos) [17], entre outros.

1.2.2. Classificação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos podem ser divididos em 3 grupos, de acordo com o número de dimensões das partículas dispersas que se encontram na escala nanométrica. Quando as 3

dimensões se encontram à nanoescala, trata-se de partículas isodimensionais, como por exemplo as nanopartículas esféricas. Quando os reforços apresentam estruturas alongadas em que as 2 dimensões se encontram na escala nanométrica e a terceira dimensão é superior, tratam-se de tubos, como os nanotubos de carbono. O terceiro tipo de nanocompósito é caracterizado por apresentar partículas em que apenas uma das dimensões se encontra à nanoescala. Neste caso, o reforço está presente em forma de folhas de 1 a alguns nanômetros de espessura e centenas de milhar de nanômetros de comprimento [18,19]. Nesta classe de nanocompósitos, um dos reforços mais utilizados são as argilas e os silicatos em camada, como por exemplo a montmorilonite, a hectorite ou a saponite, entre outras. Estes materiais têm sido mais amplamente estudados porque são abundantes na natureza e por apresentarem a capacidade de intercalar um polímero devido à geometria que apresentam [18].

1.2.3. Principais métodos de obtenção de nanocompósitos polímero/nanoargila

Existem vários métodos para a preparação de nanocompósitos de polímero/nanoargila, sendo os três principais a intercalação por fusão, a polimerização intercalativa *in situ* e a intercalação do polímero a partir de uma solução.

A polimerização intercalativa *in situ* consiste na expansão do silicato em camadas por uma solução de monómero ou por um monómero líquido. Desta forma, o monómero irá migrar para os espaços inter-camadas do silicato e a reação de polimerização ocorrerá entre as camadas do silicato (consultar a secção 1.3.). A reação pode ser iniciada por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador adequado ou por um iniciador ou catalisador fixado através de uma troca catiónica antes da expansão. A polimerização produz polímeros de cadeia longa dentro dos espaços inter-camadas da argila e controlando as taxas de polimerização as camadas de argila são delaminadas e o material apresenta uma estrutura desordenada [18,20].

No caso da intercalação por fusão, a argila é misturada com a matriz polimérica fundida. Nestas condições, caso as superfícies da camada sejam suficientemente compatíveis com o polímero, este tenderá a localizar-se nos espaços inter-camadas dos silicatos, formando um nanocompósito intercalado ou exfoliado (consultar a secção 1.3.2.). Esta técnica apresenta algumas vantagens, nomeadamente ser significativamente mais económica e é também um processamento ambientalmente favorável, uma vez que não são necessários solventes. [20,21].

No caso da intercalação do polímero a partir de uma solução, é utilizado um solvente em que o polímero (ou pré-polímero, no caso do polímero ser insolúvel) é solúvel, ocorrendo a exfoliação do silicato. Após a expansão da argila no solvente, o polímero é adicionado à solução e fica intercalado entre as camadas de argila. Por fim é necessário proceder à remoção do solvente, que pode ser feita por vaporização (geralmente sob vácuo) ou por precipitação. A maior vantagem deste método é que os nanocompósitos podem ser sintetizados com polímeros com baixa ou mesmo sem polaridade. No entanto, esta técnica é difícil de aplicar devido ao uso de grandes quantidades de solvente [18,20].

1.3. Montmorilonite

A Montmorilonite (MMT) é uma nanoargila pertencente à família dos filossilicatos 2:1, cuja estrutura cristalina consiste numa camada, maioritariamente de óxido de alumínio, situada entre duas camadas de óxido de silício. As camadas individuais apresentam elevado coeficiente de esbelte e elevada área de superfície, características importantes num reforço para que se verifiquem melhorias efetivas na sua integração no compósito, como já anteriormente referido.

O módulo de Young no plano de uma única camada de MMT regista valores que variam entre 178 GPa e 265 GPa, propriedades mecânicas indicadas para a sua utilização como reforço [15]. As camadas apresentam uma espessura de 1 nanómetro e as dimensões laterais variam entre 20 nanómetros e alguns micrómetros. No seu estado natural, esta argila apresenta-se como um conjunto elevado de camadas sobrepostas umas às outras, que se encontram ligadas entre si por forças de van der Waals. Entre as camadas surgem espaçamentos denominados por espaços inter-camadas (*galleries*). [11,22,23]. Na camada octaédrica, alguns átomos de alumínio encontram-se substituídos por átomos de magnésio. A diferença de valência entre os átomos de alumínio e de magnésio cria cargas negativas distribuídas ao longo do plano da placa, que são contrabalançadas por iões positivos, normalmente iões de sódio, localizados nos espaços inter-camadas, como se observa na Figura 1.1.

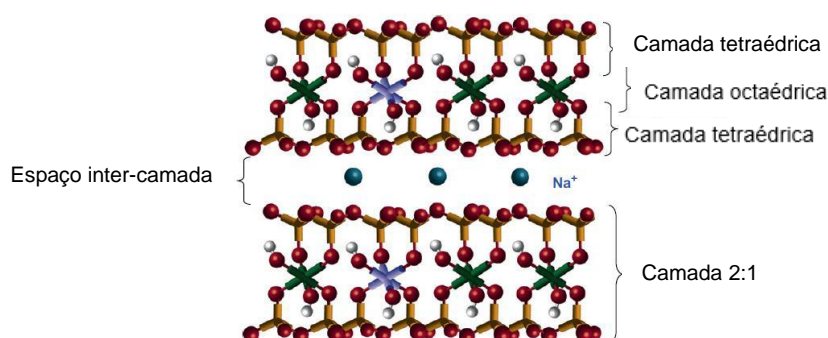


Figura 1.1 - Estrutura da Montmorilonite (adaptado [25])

A estrutura apresentada por este material atribui-lhe duas características muito importantes para a obtenção de nanocompósitos: a possibilidade de modificar quimicamente a superfície com cátions orgânicos e inorgânicos, que permite uma maior compatibilidade entre o polímero e a argila; e a capacidade da montmorilonite se dispersar em camadas individuais, permitindo a ocorrência de fenómenos como a intercalação e exfoliação. [22]

1.3.1. Modificação da superfície

A MMT é uma argila hidrofílica, sendo que pode ser utilizada no seu estado virgem, em sistemas poliméricos que se dispersam ou que são solúveis em água como o álcool polivinílico, óxidos de polietileno, látex e polivinilpirrolidona [24]. Isto verifica-se porque, em meio aquoso, ocorre a hidratação dos iões de sódio, levando à expansão dos espaços inter-camada, pelo que ocorre a expansão da argila e as placas de MMT ficam completamente dispersas em água [25]. No entanto, a maioria dos polímeros são hidrofóbicos, não sendo assim compatíveis com a MMT. Isto implica a modificação das argilas ou do polímero para que possa ocorrer a dispersão daquelas na matriz polimérica de forma a que as camadas individuais fiquem envolvidas pelo polímero [13]. O tratamento mais comum é a troca iónica dos iões de sódio por cátions orgânicos como os cátions alquilamónio ou alquilfosfónio, que contêm diversos substituintes, sendo que um deles deve ser uma cadeia com 12 ou mais átomos de carbono para tornar a argila hidrofóbica, originando uma argila organofílica [13,26]. Quando ocorre a substituição do sódio por surfatantes orgânicos de maior dimensão ocorre a expansão dos espaços inter-camadas [15, 22,23].

1.3.2. Estruturas dos nanocompósitos

Os nanocompósitos baseados em silicatos em camadas podem ser classificados em três tipos: compósitos imiscíveis; nanocompósitos intercalados e nanocompósitos exfoliados, como se pode observar na Figura 1.2. No caso dos compósitos imiscíveis as argilas apresentam-se como agregados, isto é, sem separação das camadas da argila [15]. As estruturas intercaladas formam-se quando as cadeias poliméricas ficam intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura em multicamada com uma distância entre as camadas aproximadamente constante. As estruturas exfoliadas são obtidas quando as camadas de argila estão bem separadas e individualmente dispersas ao longo da matriz polimérica. Esta estrutura é particularmente interessante, uma vez que maximiza as interações polímero/argila, levando a uma alteração mais significativa das propriedades mecânicas e físicas. A dispersão completa das camadas das argilas otimiza o número de elementos de reforço, facilitando a transferência de tensão para o reforço, permitindo que as propriedades mecânicas melhorem em relação ao polímero inicial [14,20,22]. No entanto, não é fácil obter uma exfoliação completa, porque as camadas de silicato são altamente anisotrópicas, com dimensões laterais entre 100 e 1000 nm, o que implica que mesmo quando separadas por grandes distâncias não podem ser colocadas aleatoriamente na matriz polimérica. Para além disso, a maioria das cadeias poliméricas está ligada à superfície das camadas de silicato, podendo esperar-se que existam domínios nestes materiais, mesmo acima da temperatura de fusão do polímero, em que alguma ordem de longo alcance é preservada e as camadas de silicato estão orientadas numa direção preferencial [20,27]. Assim, para compreender a estrutura dos nanocompósitos pode recorrer-se à técnica de difração de raios X. No caso de compósitos imiscíveis, os padrões de raios X para o compósito são os mesmos do pó de argila. Por outro lado, no caso de ocorrer a total exfoliação das argilas, verifica-se a ausência do pico de difração, como se observa nos difratogramas da Figura 1.3.

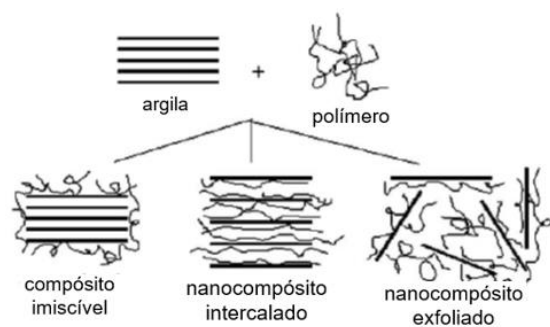


Figura 1.3 - Representação esquemática dos diferentes tipos de nanocompósitos (adaptado [21])

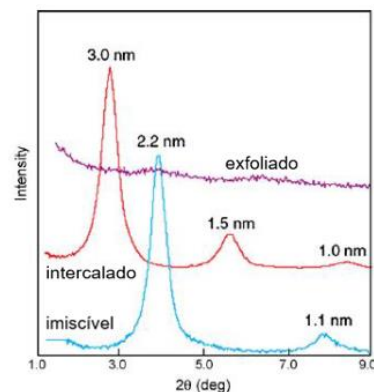


Figura 1.2 - Padrões típicos de XRD para compósitos (adaptado [11])

1.4. Nanocompósitos PCL+MMT

Os principais métodos de obtenção de nanocompósitos de PCL reforçados por nanoargilas correspondem aos mesmos descritos na secção 1.2.3.: polimerização *in situ* do monómero ϵ -caprolactona nos espaços inter-camada das argilas, intercalação por fusão e intercalação da poli(ϵ -caprolactona) a partir de uma solução [2,28–31]. Dos três métodos apresentados, o mais utilizado é a intercalação por fusão, por ser o mais simples e industrialmente mais aceite. No entanto, este não se revela tão eficiente na obtenção de nanocompósitos exfoliados como a polimerização *in situ* e corre-se o risco de ocorrer a degradação térmica do modificador orgânico,

no caso da utilização de MMT organicamente modificada [3,30]. Os estudos realizados acerca deste sistema compósito revelaram que a obtenção de estruturas totalmente exfoliadas ocorre para baixas percentagens de reforço (geralmente inferiores a 3%). Para maiores percentagens (superiores a 5%) geralmente obtêm-se estruturas apenas parcialmente exfoliadas [32]. Também o estudo realizado por Ludueña *et al.*, sobre o efeito do uso de diferentes argilas organicamente modificadas em comparação com a Na⁺/MMT no desempenho do nanocompósito, revelou que as argilas comerciais C20A e C30B foram as que obtiveram, globalmente, resultados mais positivos em comparação com as argilas modificadas C25A, C10A e C93A [1]. O estudo realizado por Babo *et al.* demonstrou que os nanocompósitos PCL/C30B apresentam propriedades antimicrobianas melhores em relação a outros nanocompósitos obtidos com outros polímeros como o ácido polilático (PLA) [33]. A nível da biodegradabilidade do nanocompósito não há resultados consensuais, já tendo sido reportados resultados em que ocorreu um aumento da biodegradabilidade com a adição das nanoargilas, assim como estudos em que se verificou uma diminuição da mesma. Os estudos de Xu *et al.* [34] e Ray *et al.* [35] indicaram um aumento da biodegradabilidade, sendo que neste último estudo este fenómeno foi justificado pelo papel catalítico dos grupos terminais hidroxilados presentes nas camadas de silicato. Os estudos de Wu *et al.* [31] e Lee *et al.* [36] demonstraram uma diminuição da taxa de biodegradabilidade, que foi justificada neste último estudo pelas propriedades de barreira das camadas de silicato. A melhoria da biodegradabilidade associada à adição de MMT pode estar associada aos surfactantes utilizados [31].

1.5. Extrusão friccional

O processo de extrusão friccional surgiu e foi patenteado em 1993, estando enquadrado nos processos de deformação plástica severa (SPD). Os processos de deformação plástica severa correspondem a processos em que o material de partida, normalmente metálico, é enformado por aplicação de tensões de corte que ultrapassam largamente a sua tensão de cedência, sendo no entanto submetido a constrangimentos tendentes a evitar a fratura; é assim induzida uma extensa deformação plástica, a qual é acompanhada por um refinamento extremo do grão do metal [37–39]. Neste processamento, uma ferramenta atua como punção, aplicando uma força vertical para comprimir o material precursor que está presente na câmara onde decorre o processo. A ferramenta entra em rotação enquanto a força vertical é aumentada. O calor gerado pelo atrito entre a ferramenta e o material provoca um aumento de temperatura localizado, tornando-se mais fácil de deformar o precursor, o qual por ação da compressão imposta é extrudido para o interior de uma cavidade central existente na ferramenta, formando um pino sólido, como se observa na Figura 1.4 [39,40].

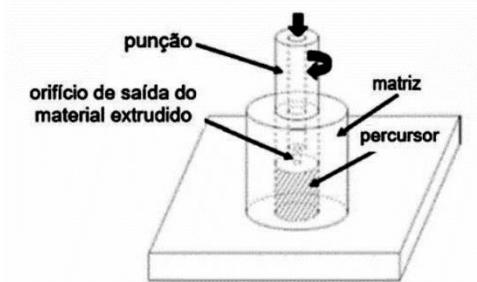


Figura 1.4 - Figura esquemática da extrusão friccional (adaptado [40])

Entre outras aplicações, a extrusão friccional pertence à categoria de métodos de reciclagem direta, em que é possível produzir produtos de alto valor, como por exemplo fios de metal, com base em precursores de baixo custo ou resíduos de metal reciclados, não requerendo um aquecimento externo, uma vez que o aquecimento gerado no processo é suficiente para proceder à extrusão [37,38]. Esta técnica de processamento já foi utilizada para a obtenção de compósitos de matriz metálica (MMC) nomeadamente de uma matriz de alumínio reforçada por nanotubos de carbono multicamada [41] e de uma matriz de alumínio reforçada por carboneto de silício [42].

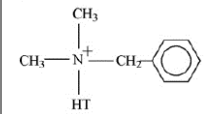
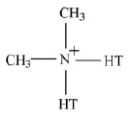
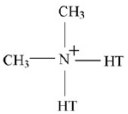
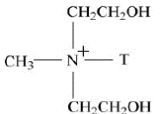
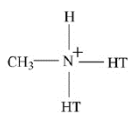
Este trabalho tem como principal objetivo estudar a viabilidade da técnica de extrusão friccional para a obtenção de nanocompósitos de PCL reforçados por MMT, assim como perceber a influência deste processamento nas propriedades finais do nanocompósito.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para a matriz dos compósitos produzidos foi utilizada poli(ϵ -caprolactona) (PCL) de massa molecular 80000 g/mol fornecida na forma de *pellets* pela Sigma-Aldrich. Das argilas, fornecidas pela Rockwood Clay Additives, GmbH (Moosburg, DE), utilizaram-se as seguintes: Cloisite® Na⁺ (CNa⁺), Cloisite® 10A (C10A), Cloisite® 15A (C15A), Cloisite® 20 (C20), Cloisite® 30B (C30B) e Cloisite® 93 (C93). Estas foram utilizadas como recebidas pelo fornecedor e os substituintes orgânicos das argilas encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Substituintes orgânicos das nanoargilas utilizadas

CNa ⁺	Cloisite® 10A	Cloisite® 15A	Cloisite® 20	Cloisite® 30B	Cloisite® 93
-					

T – Gordura (*Tallow*) (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

HT – Gordura hidrogenada (*Hydrogenated Tallow*) (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

2.2. Métodos

2.2.1 Caracterização da poli(ϵ -caprolactona)

Para a caracterização do PCL foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e uma análise térmica – correspondente à realização simultânea de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e termogravimetria (TGA). Para a obtenção dos difratogramas foi utilizado um difractor PANalytical X'Pert PRO, com a amostra sobre um substrato de Si, e fez-se um varrimento em 2θ entre 2° e 40° , utilizando radiação monocromática Cu-K α (comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, correspondendo as condições de excitação a 45 kV e 40 mA), com um intervalo de amostragem de $0,033^\circ$. A análise de FTIR foi realizada com recurso a um espectrofotómetro Nicolet 6700-Thermo Electron Corporation, tendo sido analisada numa gama de valores de número de onda de 280 a 4000 cm^{-1} . As análises térmicas foram realizadas no equipamento Netzsch STA 449 F3 Jupiter e os perfis foram registados desde os 25°C até aos 600°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ numa atmosfera de azoto com um fluxo de $30 \text{ ml}/\text{min}$.

2.2.2. Caracterização das nanoargilas

Para a caracterização das argilas recorreu-se às mesmas técnicas de caracterização do PCL: XRD, FTIR e TGA (secção 2.2.1.), utilizando os mesmos equipamentos. Os difratogramas das argilas foram obtidos com os materiais em pó, na gama de 2° a 10° , com um intervalo de amostragem de $0,033^\circ$. A análise de FTIR foi realizada com a amostra em pó, para números de onda entre 280 a 4000 cm^{-1} . As análises térmicas foram realizadas desde os 25°C até aos 900°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ numa atmosfera de azoto com um fluxo de $30 \text{ ml}/\text{min}$.

2.2.3. Moagem criogénica de PCL

Para pulverizar o PCL recorreu-se ao moinho criogénico Spex Sample Prep Freezer Mill, equipamento do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho, utilizando azoto líquido. A moagem teve a duração total de 27 minutos, correspondentes a 5

minutos de pré-arrefecimento, seguidos de 3 ciclos de 5 minutos de moagem e 2 minutos de arrefecimento. Moeu-se um total de 500 gramas de PCL, sendo que em cada moagem se utilizou cerca de 50 gramas de material.

2.2.4. Extrusão da pré-mistura

Para a extrusão da pré-mistura começou por se misturar manualmente os dois materiais, em pequenas porções de cerca de 20 gramas, colocando-os num frasco e agitando-o vigorosamente durante 5 minutos. A mistura do frasco foi então processada através de um fuso, cuja rotação permite a alimentação, com um fluxo controlado, de uma extrusora modular de duplo fuso, constituída por 6 zonas, utilizando um redutor planetário μ CL Bonfiglioli. Os equipamentos utilizados pertenciam ao Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho e podem observar-se nas Figuras 2.1 e 2.2. O fluxo da extrusora foi de, aproximadamente, 160 g/h, com um tempo de residência de 3 a 4 minutos. O perfil de temperatura utilizado ao longo dos sucessivos módulos da extrusora correspondeu à sequência: 120 °C – 120 °C – 120 °C – 120 °C – 120 °C – 19,4 °C. Foram utilizadas 2 argilas distintas (CNa⁺ e C30B) e para cada um foram extrudidos compósitos com 3 diferentes teores de *filler* (1, 2 e 3% de argila em peso).

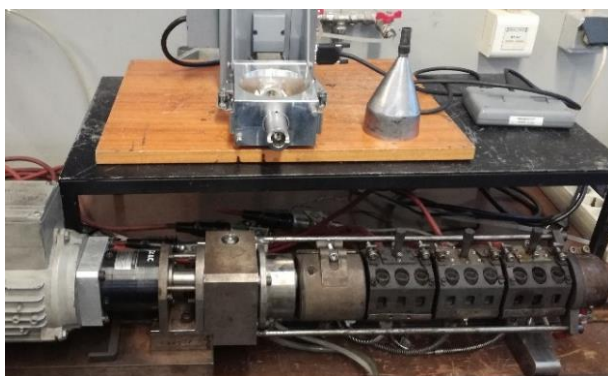


Figura 2.1 - Fusão para adição da pré -mistura e extrusora modular de duplo fuso



Figura 2.2 - Detalhe do fuso utilizado

2.2.5. Caracterização da pré-mistura

Para a caracterização da pré-mistura foram utilizadas as técnicas de XRD, FTIR e termogravimetria (TGA). As análises de XRD e FTIR foram realizadas nas condições descritas na secção 2.2.2. utilizando amostras cilíndricas. As análises térmicas foram realizadas no equipamento Netzsch STA 449 F3 Jupiter e os perfis foram registados desde os 20 °C até aos 720 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min numa atmosfera de azoto com um fluxo de 30 ml/min.

2.2.6. Extrusão friccional de PCL e caracterização

A extrusão friccional realizou-se utilizando uma ferramenta desenhada e dimensionada para ser utilizada numa fresadora Jarocinska Fabryka Obrabiarek, pertencente ao Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial da FCT-NOVA, cuja montagem se encontra nas Figuras 2.3, 2.4 e 2.5. Começaram por extrudir-se provetes de PCL não reforçado, com uma velocidade vertical de 70 mm/min e diferentes velocidades de rotação da ferramenta: 56, 71, 90, 112, 140, 180, 224, 280, 355, 560, 900, 1400 e 1800 rpm. Procedeu-se à sua caracterização determinando a densidade através do método de Arquimedes, utilizando-se água destilada

($\rho_{\text{água}} = 1 \text{ g/cm}^3$) como líquido de imersão e uma balança Sartorius com precisão de 0,001 gramas para proceder à medição das massas seca (m_{seca}) e aparente (m_{aparente}).

$$\rho_{\text{material}} = \frac{m_{\text{seca}}}{\frac{m_{\text{seca}} - m_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{água}}}} \quad (2.1.)$$



Figura 2.3 - Fresadora utilizada com a incorporação da ferramenta



Figura 2.5 - Detalhe da montagem com a ferramenta



Figura 2.4 - Ferramenta para a extrusão friccional

2.2.7. Extrusão friccional do compósito

Para a obtenção do compósito, a extrusão friccional realizou-se com uma velocidade vertical de 70 mm/min e uma velocidade de rotação de 900 rpm. A montagem e equipamento utilizado foi o mesmo da extrusão friccional do PCL (seção 2.2.6.). O momento de rotação foi determinado através de um suporte personalizado, construído para a medição desta grandeza.

2.2.8. Caracterização do compósito

Para a caracterização do compósito obtido recorreu-se às técnicas de XRD, FTIR, ensaios de citotoxicidade, análise térmica – correspondente à realização simultânea de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e termogravimetria (TGA) – caracterização mecânica – através de ensaios de flexão a 3 pontos e de compressão – e microtomografia de raios X. Os ensaios de XRD, FTIR e DSC-TGA foram realizados nos mesmos equipamentos e nas mesmas condições da análise da pré-mistura. Os ensaios de flexão a 3 pontos foram realizados com recurso a uma máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu AG-50kNG, dotada de uma célula de carga com uma capacidade de 500 N. A distância de vão utilizada nos ensaios foi de 15 mm e a velocidade vertical utilizada foi de 1 mm/min. Os ensaios de compressão decorreram no mesmo equipamento dos ensaios de flexão, com a mesma velocidade vertical (1 mm/min), utilizando uma célula de carga de 50 kN. Os ensaios de microtomografia foram realizados num equipamento Skyscan 1172 com uma resolução de 5 μm , pertencente ao Instituto Superior Técnico/Universidade de Lisboa. Os ensaios de citotoxicidade foram realizados seguindo a norma “*Biological evaluation of medical devices - Part 5: tests for in vitro cytotoxicity*”. Foram analisadas as amostras de 2% e 3% de CNa^+ e de 1, 2 e 3% de C30B. Foi utilizado o método de extrato indireto, com recurso a células SAOS 5A. Para mais detalhes deste procedimento e a disposição da placa deve consultar-se o anexo 1.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo irá proceder-se à análise e discussão dos resultados adquiridos ao longo do processo de obtenção dos compósitos de PCL reforçados por argilas por extrusão friccional. Este capítulo inicia-se com a caracterização das matérias-primas utilizadas. Seguidamente apresenta-se a análise da pré-mistura dos dois materiais assim como a análise dos provetes de PCL obtidos por extrusão friccional. Por fim apresentam-se os resultados associados à caracterização dos compósitos obtidos.

3.1. Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas durante este trabalho foram caracterizadas por forma a facilitar a compreensão dos resultados obtidos na caracterização quer da pré-mistura, quer do compósito obtido.

3.1.1. Caracterização da poli(ϵ -caprolactona)

3.1.1.1. Análise de XRD

A análise de XRD foi realizada com o objetivo de analisar a estrutura do polímero PCL. O difratograma de XRD obtido experimentalmente pode observar-se na Figura 3.1.

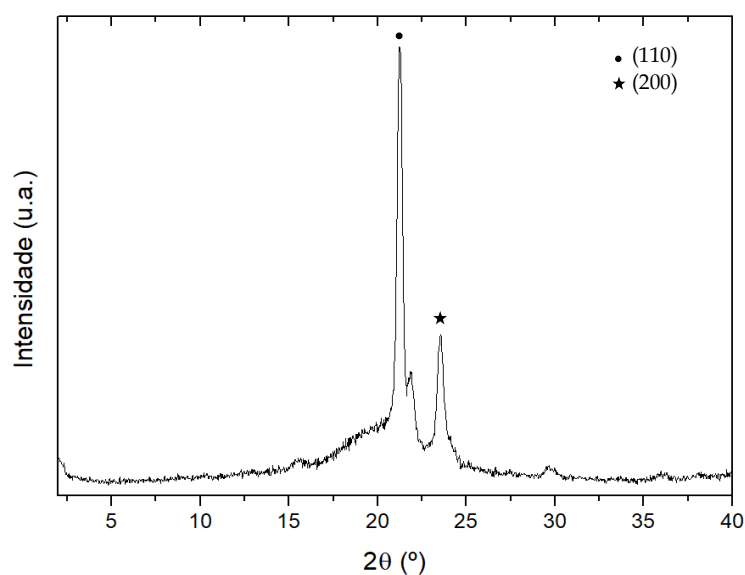


Figura 3.1 - Difratograma de XRD do PCL

Aí podem observar-se 2 picos para valores de 2θ iguais a $21,2^\circ$ e $23,5^\circ$. Comparando os resultados obtidos com os existentes na literatura, verificou-se a presença de dois picos para o PCL, sendo que o pico para o valor de 2θ de $21,2^\circ$ corresponde ao plano de difração (110) e o pico para o valor de 2θ de $23,5^\circ$ corresponde ao plano de difração (200). Estes picos estão associados à estrutura semicristalina do polímero. Verifica-se ainda que para valores de 2θ inferiores a 10° não se registam picos [43,44].

3.1.1.2. Análise de FTIR

O espectro de FTIR que se observa na Figura 3.2 foi obtido com o intuito de determinar as ligações químicas no PCL. Este espectro será utilizado como referência para analisar os espectros obtidos na análise de FTIR realizada nas amostras da pré-mistura e nos compósitos.

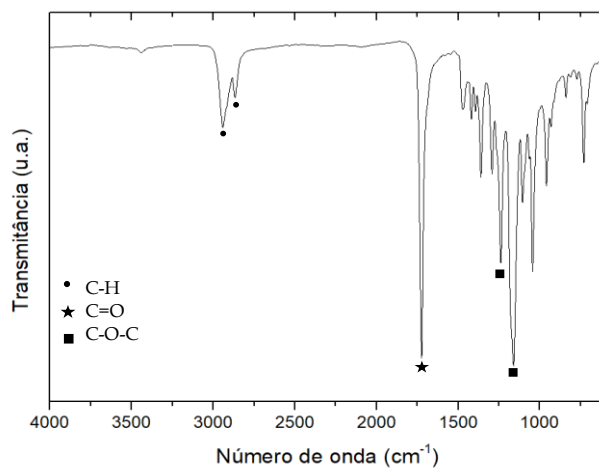


Figura 3.2 - Espectro de FTIR do PCL

Comparando com a literatura, é possível identificar as bandas características do PCL no espectro apresentado. Os picos existentes a 2941 e 2866 cm⁻¹ estão associados à ligação C-H, correspondendo respectivamente aos alongamentos assimétrico e simétrico desta ligação. O pico a 1724 cm⁻¹ corresponde ao alongamento dos grupos carbonilo (C=O). As bandas presentes a 1160 e 1239 cm⁻¹ correspondem respectivamente aos alongamentos simétrico e assimétrico da ligação C-O-C [45,46].

3.1.1.3. Análise térmica

A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a gama de temperaturas em que se dá a degradação deste polímero e a respetiva perda de massa que ocorre nesse intervalo de temperaturas. Esta análise revela-se de extrema importância para definir os valores de temperatura a utilizar durante o processo de extrusão, uma vez que o PCL não deve degradar-se durante o mesmo. No entanto, é preciso ter em conta que esta análise decorre em condições distintas das condições reais do processamento do polímero durante a extrusão.

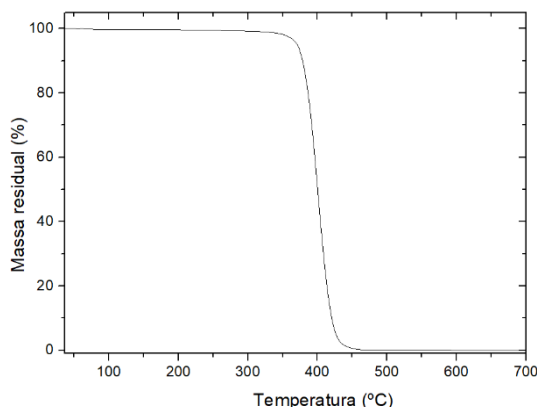


Figura 3.3 - Curva termogravimétrica do PCL

Através da análise da curva termogravimétrica presente na Figura 3.3, foi possível determinar que as temperaturas de início e fim de degradação, no decurso das quais ocorreu a perda de massa do material, correspondem, respetivamente, a 377 °C e 426 °C. Assim, o PCL deve ser processado a temperaturas inferiores a 377 °C por forma a garantir que não ocorre a sua degradação térmica. Verifica-se ainda que o processo de degradação ocorre numa única etapa [47]. A análise de DSC permitiu determinar o valor da entalpia de fusão experimental (ΔH_f) correspondente a 68,24 J/g.

3.1.2. Caracterização das argilas

Procedeu-se à caracterização das argilas, utilizando as mesmas análises realizadas para a caracterização do PCL, por forma a determinar as argilas mais apropriadas para utilizar nos compósitos a produzir, uma vez que, tendo em conta os constrangimentos temporais existentes, das 6 argilas disponíveis se pretendia utilizar apenas 2.

3.1.2.1. Análise de XRD

A análise de XRD tem por objetivo determinar as distâncias interplanares de cada uma das argilas. A partir dos dados experimentais foi possível obter os difratogramas e determinar os valores de 2θ dos picos detetados, como se pode observar na Figura 3.4.

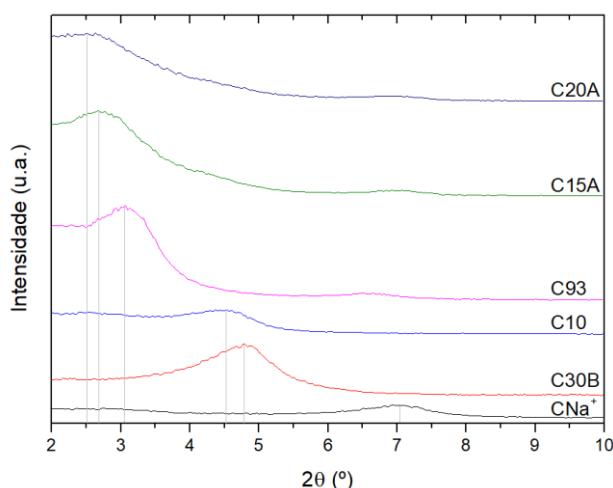


Figura 3.4 - Difratograma das argilas

Com os valores de 2θ determinados obtiveram-se, através da Lei de Bragg ($\lambda = 2d\text{sen}\theta$), os valores das distâncias interplanares para o plano (001) que se registam na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dados obtidos da análise de XRD

	CNa ⁺	C30B	C10	C93	C15A	C20A
2θ (°)	7,07	4,80	4,53	3,06	2,71	2,64
d_{001} (nm)	1,25	1,84	1,95	2,88	3,26	3,34

Como referido na seção 1.3, a argila não modificada (CNa⁺), isto é, que não possui nenhum modificador, apresenta o valor de 2θ mais elevado (Figura 1.3), correspondendo a um valor de d_{001} inferior. As argilas organicamente modificadas, como referido na seção 1.3.1, possuem entre as suas placas moléculas orgânicas, levando a presença destas a um aumento da distância interplanar, o que se reflete em valores de 2θ inferiores.

3.1.2.2. Análise de FTIR

A análise de FTIR das argilas foi realizada com o objetivo de determinar as ligações químicas das argilas, nomeadamente as diferenças entre a argila não modificada e as argilas organicamente modificadas. Os espectros de FTIR das argilas encontram-se na Figura 3.5.

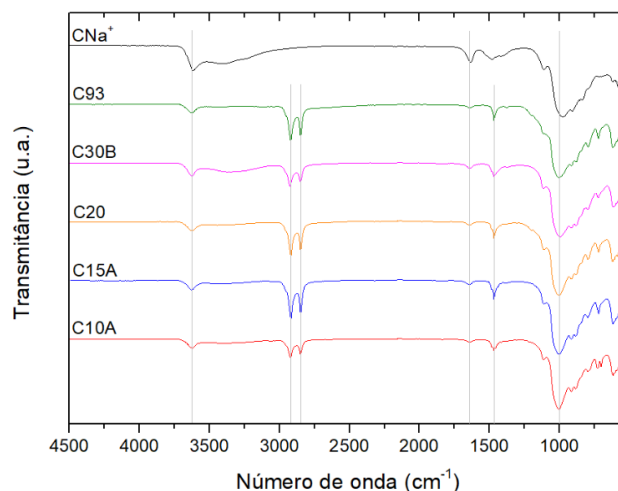


Figura 3.5 - Espectros de FTIR das argilas

Como se pode observar, as bandas a 3627, 1631 e 1012 cm^{-1} , presentes em todas as argilas, estão associadas respetivamente ao alongamento das ligações O-H de silicato, ao *bending* da ligação O-H e às vibrações do alongamento da ligação Si-O-Si dos silicatos. As argilas organicamente modificadas apresentam mais 3 bandas, comparativamente com a argila não modificada, para valores de número de onda de 2917, 2848 e 1467 cm^{-1} . Estas bandas estão associadas às vibrações das ligações C-H dos grupos metileno relativos aos substituintes orgânicos utilizados nas argilas. Mais especificamente, a banda de 2917 cm^{-1} corresponde ao alongamento assimétrico, a banda de 2848 cm^{-1} ao alongamento simétrico e à banda de 1467 cm^{-1} está associado o *bending* da ligação C-H [48].

3.1.2.3. Termogravimetria

Os ensaios de termogravimetria foram realizados com o objetivo de estudar a estabilidade térmica das argilas estudadas neste trabalho. Nas Figuras 3.6 e 3.7 encontram-se respetivamente as curvas de massa residual (TG) e respetiva derivada (DTG) para determinar as temperaturas a que ocorrem as taxas máximas de perda de massa.

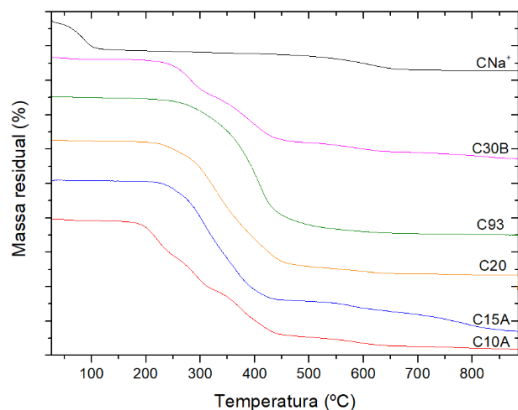


Figura 3.6 - Curva de TGA

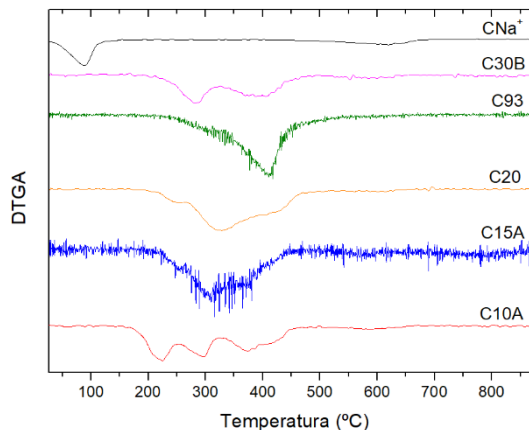


Figura 3.7 - Curvas de DTGA

Na Tabela 3.2 encontram-se as temperaturas de início de decomposição, a massa residual e as temperaturas de taxa de perda de massa máximas.

Tabela 3.2 - Dados obtidos da análise das curvas de TGA e DTGA

	T _{início decomposição} (°C)	T _{taxa de perda de massa máx} (°C)	Massa residual (%)
CNa ⁺	-	92; 361	85,22
C30B	175	280; 388	70,52
C93	192	410	59,71
C20	183	325, 421	60,61
C15A	184	311	56,15
C10A	158	222, 298, 374	62,19

A temperatura de início de degradação para as argilas estudadas varia no intervalo de 158 °C e 192 °C, correspondendo às temperaturas apresentadas pelas argilas C10A e C93 como já referido na literatura. [48] No entanto, as maiores taxas de perda de massa ocorrem, para todas as argilas, para temperaturas superiores a 200 °C. A argila que apresenta menor perda de massa é a CNa⁺, sendo este um resultado expectável, uma vez que a referida argila não apresenta modificadores orgânicos. No caso das argilas organicamente modificadas, a que apresentou a menor perda de massa foi a C30B.

3.2. Moagem criogénica de PCL

Observaram-se os *pellets* de PCL, antes e após a moagem criogénica, com o recurso a uma lupa. As imagens obtidas podem observar-se nas Figuras 3.8 e 3.9. Através da utilização do *software ImageJ* foi possível determinar as dimensões médias dos grãos antes e após a moagem. Pode ainda observar-se que os *pellets* obtidos após a moagem são angulosos, ao contrário do que se verificava antes deste processo em que se apresentavam redondos. Para além disso, pode ainda observar-se uma dispersão mais heterogénea do tamanho do *pellet* após a moagem.



Figura 3.9 - Pellets de PCL antes da moagem



Figura 3.8 - Pellets de PCL após a moagem

Os dados relativos à massa de material e ao tamanho de partícula antes e após a moagem encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Dados relativos à moagem criogénica

Massa (g)		Tamanho médio de partícula (mm)	
Inicial	Final	Inicial	Final
500,53 ± 0,01	489,78 ± 0,01	3,72 ± 0,28	1,27 ± 0,33

3.3. Extrusão da pré-mistura

A composição das pré-misturas – e, por conseguinte, a composição dos compósitos – foi escolhida de acordo com a análise das matérias-primas, assim como da análise de dados da literatura. A escolha de compósitos com percentagens de 1, 2 e 3% baseou-se nos relatos da literatura, relativos à obtenção de compósitos exfoliados para percentagens iguais ou inferiores a 3%, enquanto para percentagens de 5 e 10% não ocorre o fenómeno de exfoliação, mas apenas de intercalação e/ou aglomeração das argilas [32].

Para as argilas a utilizar considerou-se que seria interessante efetuar o estudo de uma argila não modificada (CNa⁺) e comparar com os resultados obtidos com uma argila organicamente modificada (C30B). A modificação da argila pressupõe que a distância interplanar entre as suas folhas aumente e isto verifica-se nos resultados obtidos na secção 3.2.2.1. Para a escolha da argila organicamente modificada teve-se em atenção as limitações do difratómetro utilizado, nomeadamente as dificuldades associadas à medição de baixos ângulos (em especial para 2 θ inferior a 2°). Considerou-se que a argila a utilizar deveria apresentar um pico para valores de 2 θ superior a 3°, possibilitando assim a deteção de fenómenos de intercalação que não seriam possíveis de detetar para picos cujos valores de 2 θ fossem inferiores. A argila C30B, como determinado na secção 3.1.2.1., apresenta um pico para o valor de 2 θ de 4,80 ° que se enquadra nas condições pretendidas. Relativamente à análise de TGA presente no capítulo 3.1.2.3., a argila C30B foi a que apresentou a menor perda de massa. Em estudos realizados anteriormente obtiveram-se compósitos com um maior grau de dispersão utilizando a argila C30B, por comparação com a utilização de outras argilas. Zheng *et al.*, no seu estudo de nanocompósitos de PCL com C30B e C15A, obtiveram um maior grau de dispersão para a utilização da argila C30B [49]. Também o estudo de Lepoittevin *et al.* verificou uma maior dispersão da argila C30B em relação à C15A [50]. No trabalho realizado por Ludueña *et al.* com compósitos com as argilas CNa⁺, C30B, C10A, C93A e C20A foi observado que a utilização das argilas C20A e C30B resultava em os nanocompósitos com melhor dispersão das argilas no seio do polímero, originando consequentemente os nanocompósitos com melhor desempenho, nomeadamente a nível mecânico [1].

Na extrusão da pré-mistura obtiveram-se estruturas cilíndricas de comprimento variável e de diâmetro de 2 mm. Estas fiéis foram cortadas, com o auxílio de uma lâmina, em cilindros com um comprimento aproximado de 4 mm, para serem posteriormente utilizados para a extrusão friccional. A adição das argilas, para qualquer uma das composições, provocou uma alteração da coloração em relação à coloração do PCL não reforçado, sendo que a mistura é mais escura, como se pode observar na Figura 3.10.

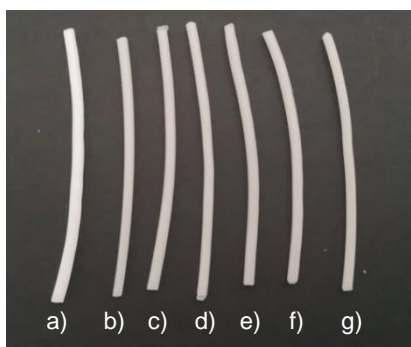


Figura 3.10 – a) PCL b) PCL+1%CNa⁺ c) PCL+2%CNa⁺ d) PCL+3%CNa⁺ e) PCL+1%C30B f) PCL+2%C30B g) PCL+3%C30B

A utilização de um equipamento que permitisse a adição dos materiais à extrusora foi um passo crítico na obtenção da pré-mistura, uma vez que permitiu simultaneamente adicionar lentamente a mistura na extrusora modular de duplo fuso e evitar a sedimentação das argilas devido às suas dimensões reduzidas antes da adição à extrusora. Apesar de terem sido utilizados procedimentos para evitar a aglomeração das argilas, não é possível garantir através deste processo a distribuição homogênea das mesmas no seio do polímero.

3.4. Caracterização da pré-mistura

3.4.1. Análise de XRD

Os difratogramas obtidos da análise da pré-mistura apresentam-se nas Figuras 3.11 e 3.12. A baixa intensidade dos picos poderá ser explicada pelas baixas percentagens de argilas presentes, o que é consistente com os resultados apresentados, uma vez que os picos de XRD mais bem definidos se encontram para percentagens de argilas de 3%. Apesar dos picos de XRD não estarem, em alguns dos difratogramas, perfeitamente definidos, aproximou-se o máximo possível e determinaram-se os valores de 2θ dos picos, calculando-se assim os valores da distância interplanar que se encontram registados na Tabela 3.4. Nos espectros de PCL + 1% CNa⁺ e PCL + 2% CNa⁺ parece existir uma bossa centrada no valor 6,2° mas não se encontram picos e por isso para estas amostras, não foram determinados os valores de 2θ nem os valores da distância interplanar do plano (001).

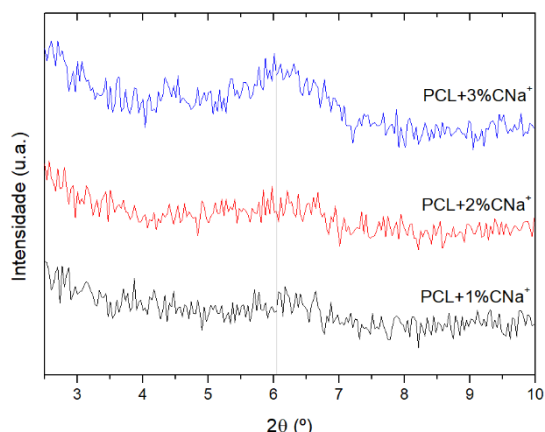


Figura 3.12 - Difratograma para a pré-mistura com CNa⁺

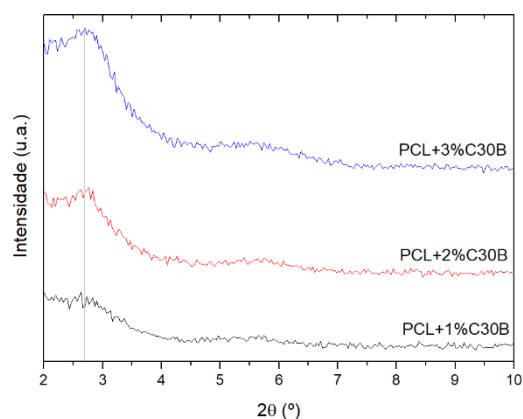


Figura 3.11 - Difratograma para a pré-mistura com C30B

Tabela 3.4 - Dados obtidos da análise de XRD da pré-mistura

	PCL/CNa ⁺ (% em peso)			PCL/C30B (% em peso)		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
2θ (°)	-	-	6,11	2,70	2,70	2,70
d (nm)	-	-	1,44	3,27	3,27	3,27

Considerando os resultados obtidos na secção 3.1. verificou-se que o PCL não apresenta picos de XRD para ângulos inferiores a 10° e que os picos de XRD das argilas CNa⁺ e C30B se encontram para valores de 2θ de 7,07° e 4,80°, respetivamente. Para a argila CNa⁺ verificou-se que para as percentagens de 1 e 3% os valores de 2θ corresponderam a 6,2° e 6,1°, respetivamente. Para a argila C30B os valores de 2θ determinados foram de 2,7° para as percentagens de 1,2 e 3%. Assim, verificou-se que após a extrusão da pré mistura para todas as percentagens de argilas (1,2 e 3%) ocorreu a redução do valor de 2θ do pico o que corresponde

a um aumento do valor de distância interplanar, como se pode verificar na Tabela 4. De acordo com a literatura, há evidências da ocorrência de fenômenos de intercalação, uma vez que o pico de XRD não desapareceu, mas o valor de 2θ diminuiu.

3.4.2. Análise de FTIR

Os espectros obtidos através desta análise encontram-se nas Figuras 3.13 e 3.14 e foram comparados com os apresentados na secção 3.1. A observação dos dados recolhidos permite verificar a presença das bandas características do PCL na pré-mistura obtida. Não se verifica a presença de bandas associadas às argilas, o que se pode justificar devido à baixa percentagem utilizada. A análise de FTIR ocorre numa pequena zona da amostra; assim, estes resultados podem ser uma evidência de que não ocorreu uma dispersão homogénea das argilas no seio do polímero. No entanto, na coloração da pré-mistura é notória a presença das argilas.

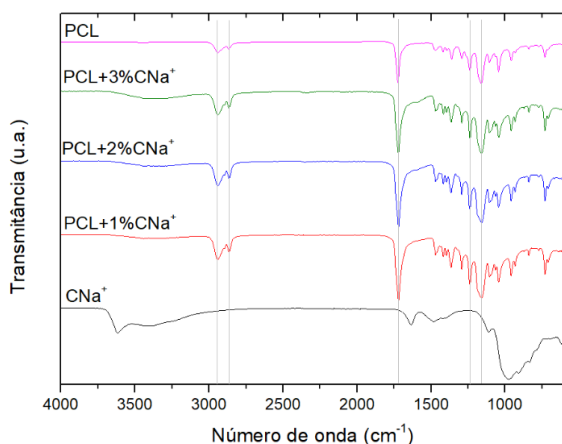


Figura 3.13 - Espectro de FTIR da pré-mistura com CNa⁺

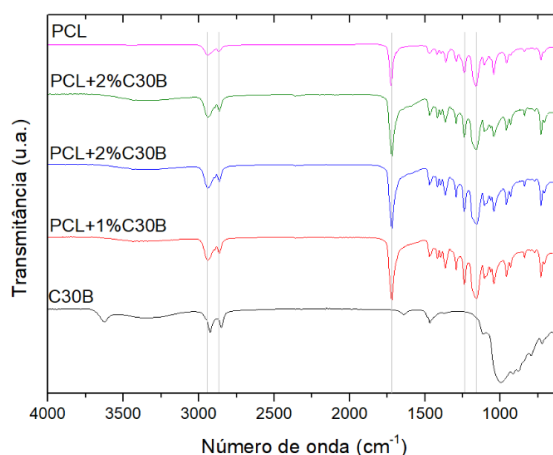


Figura 3.14 - Espectro de FTIR da pré-mistura com C30B

3.4.3. Termogravimetria

As análises termogravimétricas foram realizadas até temperaturas superiores à temperatura de degradação total do polímero por forma a determinar as percentagens efetivas de argila presentes na pré mistura. Para cada uma das composições foram analisadas 3 zonas distintas de um fio de pré-mistura. Assim, nas Figuras 3.15 e 3.16 é apresentada uma das três curvas, sendo esta apenas representativa (as curvas de cada uma das análises encontram-se no anexo 2).

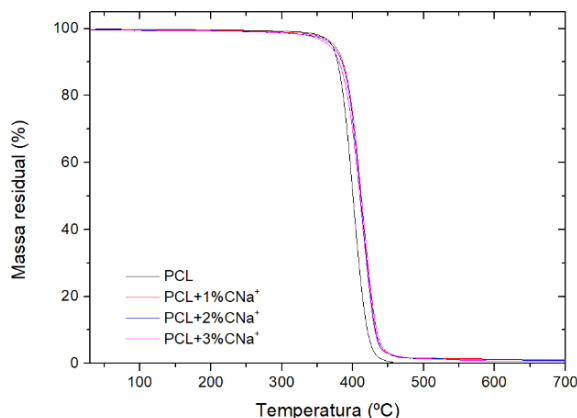


Figura 3.15 - Curva termogravimétrica da pré-mistura de CNa⁺

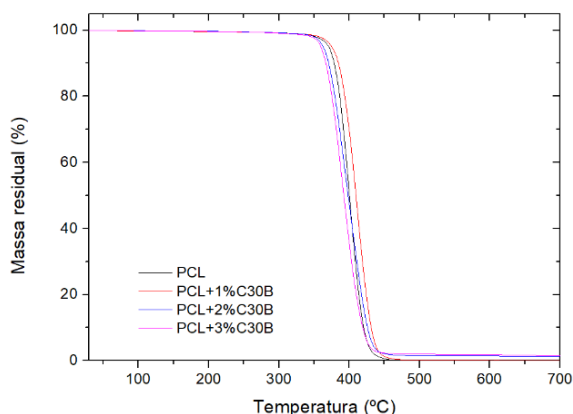


Figura 3.16 - Curva termogravimétrica da pré-mistura de C30B

Os valores de perda de massa (correspondente à perda total de massa do polímero) encontram-se registados na Tabela 3.5. Na tabela encontram-se as três medições realizadas para cada pré-mistura, por forma a evidenciar as flutuações existentes em cada medição.

Tabela 3.5 – Dados obtidos da análise das curvas termogravimétricas da pré-mistura

	$\Delta T_{\text{decomposição}}$ (°C)	Perda de massa (%)
PCL	377-426	100
PCL + 1% CNa ⁺ (%m/m)	388-437	98,62
	386-438	99,24
	388-438	99,83
PCL + 2% CNa ⁺ (%m/m)	386-434	98,69
	387-434	94,56
	389-436	99,06
PCL + 3% CNa ⁺ (%m/m)	384-432	99,09
	384-435	99,02
	383-434	99,91
PCL + 1% C30B (%m/m)	386-436	99,83
	380-434	100
	382-436	99,84
PCL + 2% C30B (%m/m)	367-428	98,04
	371-432	99,64
	370-429	98,97
PCL + 3% C30B (%m/m)	365-420	98,54
	363-421	98,83
	366-421	98,52

Verifica-se que os valores de temperatura do intervalo de decomposição dos compósitos se encontram aproximadamente na mesma gama de valores apresentados pelo PCL. No caso dos compósitos com 2% e 3% de C30B, apresentam valores de temperatura inferiores aos apresentados pelo PCL. Tendo em conta a gama de temperaturas da análise, ocorre a perda total de massa do polímero, sendo a massa final correspondente à argila presente no compósito. Assim, as percentagens de perda de massa para a mesma composição variam e não apresentam valores consistentes entre medições, como se verifica no caso do compósito PCL+1% C30B, que apresenta uma perda de massa de 100%, ou pelo facto de os valores de perda de massa para análises do compósito de PCL+2%CNa⁺ apresentarem valores inferiores aos do compósito de PCL+3%CNa⁺. Estes valores podem ser reflexo da existência de uma distribuição não homogénea das argilas ao longo do comprimento das amostras. Para o caso dos compósitos com C30B, especialmente para a presença de maiores percentagens de argila, verificou-se a degradação dos mesmos para temperaturas inferiores, comparando com as temperaturas de degradação do PCL. Estes resultados são contrários aos apresentados em alguns estudos anteriores, em que se verificou um aumento das temperaturas de degradação quando comparadas com o PCL [50,51]. No entanto, alguns estudos indicam também uma diminuição dos valores de temperatura da degradação dos compósitos [52,53]. Estes resultados poderão ser justificados devido à hidrólise causada pela presença dos grupos hidroxilo presentes no modificador da argila C30B, que acelera a degradação da matriz [30].

3.5. Extrusão friccional de PCL e caracterização

Através da extrusão friccional de PCL foram obtidos provetes cilíndricos com 4 mm de diâmetro e 5,5 cm de comprimento. As amostras extrudidas apresentavam cores distintas para diferentes regiões da amostra, parecendo indicar diferentes estados de densificação do polímero. Assim, considerou-se importante determinar, para além da densidade global dos provetes, a densidade do provete dividido em 3 seções aproximadamente iguais, como se pode observar na Figura 3.17.

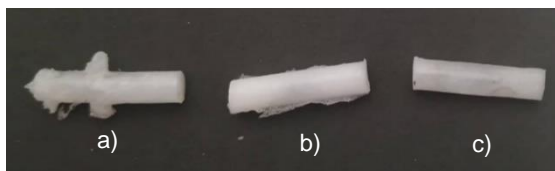


Figura 3.17 - Corte das amostras de PCL obtidas por extrusão friccional a) topo b) meio c) base

Os valores das densidades determinadas pelo método de Arquimedes, correspondentes a 3 medições, encontram-se na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Valores de densidade de amostras de PCL obtidas por extrusão friccional

v (rpm)	Densidade (g/cm ³)			
	Global	Topo	Meio	Base
56	1,09±0,01	1,04±0,01	1,11±0,01	1,07±0,01
71	1,06±0,01	1,09±0,01	1,11±0,00	0,90±0,02
90	1,11±0,00	1,10±0,02	1,13±0,01	1,11±0,02
112	1,11±0,01	1,12±0,00	1,12±0,02	1,09±0,01
140	1,12±0,01	1,12±0,00	1,14±0,00	1,12±0,01
180	1,13±0,01	1,12±0,02	1,14±0,01	1,12±0,02
224	1,12±0,01	1,11±0,01	1,13±0,01	1,09±0,01
280	1,12±0,02	1,12±0,01	1,13±0,00	1,10±0,02
355	1,12±0,00	1,11±0,01	1,12±0,00	1,10±0,00
560	1,13±0,01	1,11±0,02	1,13±0,01	1,12±0,01
900	1,12±0,01	1,12±0,01	1,12±0,01	1,11±0,01
1400	1,12±0,00	1,12±0,01	1,13±0,02	1,11±0,00
1800	1,10±0,01	1,10±0,01	1,12±0,01	1,09±0,01

Através desta caracterização determinou-se a velocidade de rotação mais adequada para realizar a extrusão friccional do compósito, tendo em vista a obtenção de um provete o mais homogêneo possível. Assim, a velocidade selecionada para subsequente produção de provetes homogêneos foi de 900 rpm.

3.6. Extrusão friccional do compósito

Foram obtidos provetes de material compósito com 4 mm de diâmetro e 5,5 cm de comprimento, como os observados na Figura 3.18.



Figura 3.18 - Provede do compósito PCL+1%CNa⁺ (em peso)

Os provetes foram observados à lupa, de forma a compreender se a utilização desta técnica permitia a reprodução adequada de detalhes. Assim, a ferramenta possuía na sua porção superior dois canais transversais colmatados por parafusos, sendo visíveis na Figura 3.19 as correspondentes impressões, tal como observadas com recurso a uma lupa binocular.



Figura 3.19 - Detalhe do provete do compósito PCL+1%CNa+ (em peso)

Para o processo de extrusão friccional dos compósitos efetuou-se a medição do momento de rotação. O gráfico apresentado na Figura 3.20 é representativo, uma vez que os valores do momento obtidos para cada uma das extrusões foram idênticos.

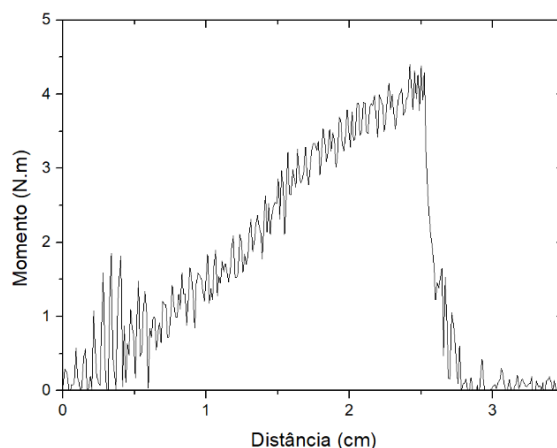


Figura 3.20 - Variação do momento de rotação durante o processo de extrusão friccional

Na representação gráfica apresentada, o valor inicial da distância corresponde à entrada do punção na matriz. O valor máximo do momento foi de 4,22 N m e registou-se a uma distância de 2,5 cm (valor correspondente ao comprimento da parte da ferramenta que entra na matriz e que pode ser observada na Figura 2.5). Verifica-se um aumento do momento com o aumento da distância de entrada do punção na matriz. Este andamento foi associado ao aumento da coluna de material extrudido ao longo do tempo, isto é, à medida que a coluna de material já extrudido aumenta maior é o momento que é necessário aplicar para a torcer.

3.7. Caracterização do compósito

3.7.1. Análise de XRD

A análise de XRD foi realizada com o objetivo de compreender se o processo de extrusão friccional teria influência na distribuição das argilas no compósito, ou seja, se se verificaria uma redução do valor de 2θ em relação àquele determinado para a análise da pré-mistura.

Os espectros obtidos e os valores determinados encontram-se respectivamente nas Figuras 3.21 e 3.22 e na Tabela 3.7.

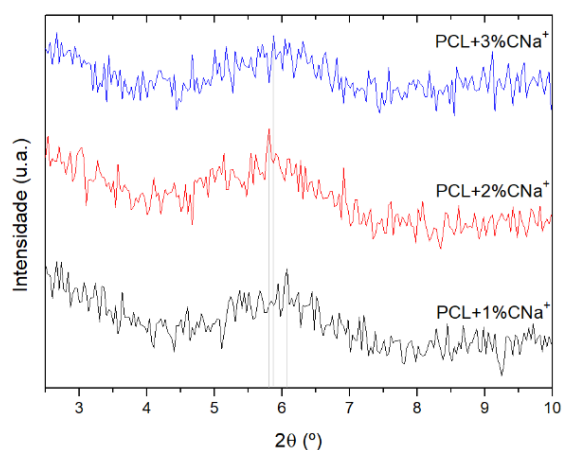


Figura 3.22 - Espectro de XRD para os compósitos de CNa⁺

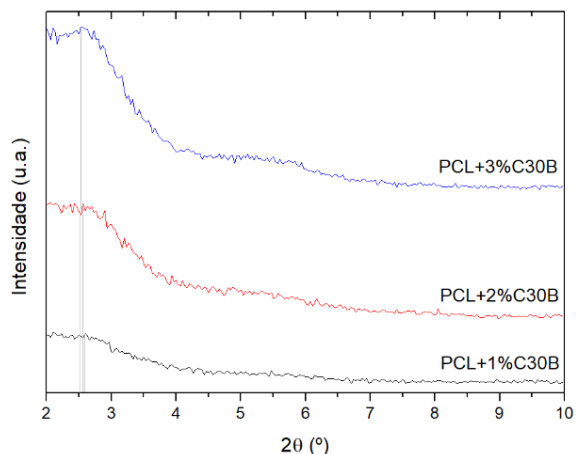


Figura 3.21 - Espectro de XRD para os compósitos de C30B

Tabela 3.7 - Comparação dos valores da análise de XRD obtidos antes e depois da extrusão friccional

	% argila (%m/m)	Antes extrusão friccional		Depois extrusão friccional	
		2θ (°)	d (nm)	2θ (°)	d (nm)
PCL/CNa⁺	1%	-	-	6,07	1,45
	2%	-	-	5,83	1,51
	3%	6,11	1,44	5,86	1,50
PCL/C30B	1%	2,70	3,27	2,60	3,39
	2%	2,70	3,27	2,57	3,43
	3%	2,70	3,27	2,54	3,47

Pode assim verificar-se que os valores de 2θ não se alteram significativamente após a extrusão friccional, não havendo assim evidência de que este processamento do material promova a intercalação e/ou exfoliação das argilas no polímero. Assim, este processamento permite obter compósitos com diferentes conformações, mantendo o grau de intercalação e/ou exfoliação obtidos na pré mistura. Para além disso, determinou-se a variação do valor de d_{001} das argilas apresentados na seção 3.1.2.1. e dos nanocompósitos após a extrusão friccional, tal como se apresenta na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Resultados da variação de d_{001} da argila para o compósito após extrusão friccional

	PCL/CNa ⁺ (% em peso)			PCL/C30B (% em peso)		
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
Δd_{001} (%)	16,00	20,80	20,00	84,24	86,41	88,59

Este parâmetro pode ser interpretado como uma medida quantitativa da eficiência da intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Assim, é possível verificar um maior grau de dispersão da argila C30B do que da argila CNa⁺ na matriz de PCL tal como já se tinha verificado em trabalhos anteriores [9].

3.7.2. Análise de FTIR

Após a extrusão friccional foram realizados novamente ensaios de FTIR e comparados com os resultados obtidos para a pré-mistura. Apresentam-se, a título de exemplo, os espectros anteriores e posteriores à da extrusão friccional do compósito de PCL + 1% CNa⁺ na Figura 3.23 sendo que os restantes se encontram no anexo 3.

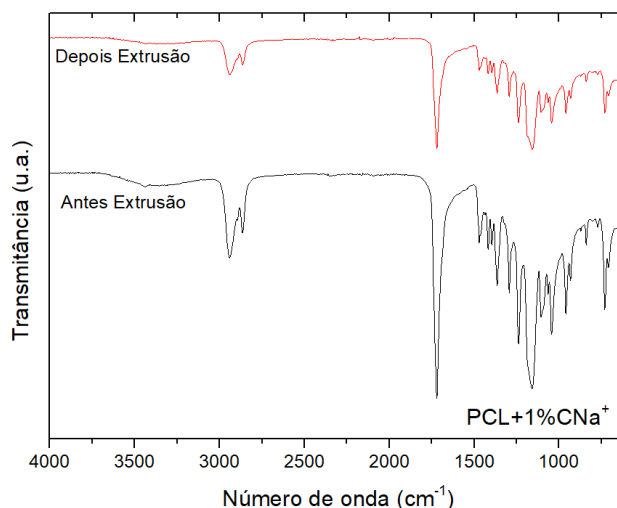


Figura 3.23 - Comparação dos espectros de FTIR antes e depois da extrusão friccional

Para todas as composições estudadas verificou-se que as bandas do FTIR se mantêm iguais. Como referido na secção 3.4.2., as bandas apresentadas correspondem às bandas apresentadas pelo PCL.

3.7.3. Análise térmica

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de compreender se o processo de extrusão friccional influencia as propriedades térmicas, nomeadamente a gama de temperaturas a que ocorre a decomposição do compósito, comparando com as propriedades apresentadas pela pré-mistura. Os resultados obtidos podem observar-se na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Dados da análise termogravimétrica dos compósitos obtidos

	$\Delta T_{\text{decomposição}}$ (°C)	Perda de massa (%)
PCL	377-426	100
PCL + 1% CNa ⁺ (%m/m)	386-434	100
PCL + 2% CNa ⁺ (%m/m)	387-435	93,25
PCL + 3% CNa ⁺ (%m/m)	386-437	98,80
PCL + 1% C30B (%m/m)	389-439	99,92
PCL + 2% C30B (%m/m)	374-430	98,70
PCL + 3% C30B (%m/m)	363-417	98,48

Como verificado nos resultados obtidos na secção 3.4.3, a gama de temperaturas de degradação apresentada pelos compósitos produzidos não varia significativamente relativamente ao que sucede para o PCL. É também possível verificar que, para cada uma das composições, as gamas de temperatura apresentadas antes e depois da extrusão friccional são

muito similares, o que pode indicar que as propriedades térmicas apresentadas pelo material não são influenciadas pelo processo de extrusão friccional.

Os resultados da análise de DSC permitiram determinar o grau de cristalinidade, que foi determinado através da equação 3.1.

$$X_{CR}(\%) = \frac{\Delta H_f}{\omega_{PCL} \times \Delta H_{100}} \times 100 \quad (3.1.)$$

Em que ΔH_f corresponde à entalpia de fusão experimental, ω_{PCL} à fração de PCL em massa e ΔH_{100} à entalpia de fusão de PCL 100% cristalina (136,1 J/g) [54]. Os valores do grau de cristalinidade dos compósitos obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3.10 - Resultados do grau de cristalinidade

	ΔH_f (J/g)	X_{CR} (%)
PCL	68,24	50
PCL + 1% CNa ⁺ (%m/m)	77,24	57
PCL + 2% CNa ⁺ (%m/m)	75,61	57
PCL + 3% CNa ⁺ (%m/m)	75,73	57
PCL + 1% C30B (%m/m)	75,22	56
PCL + 2% C30B (%m/m)	75,77	57
PCL + 3% C30B (%m/m)	73,80	56

Pode concluir-se que o grau de cristalinidade dos compósitos apresenta aproximadamente o mesmo valor, como verificado em trabalhos anteriores [9,54].

3.7.4. Ensaio de compressão

Os ensaios de compressão foram realizados para observar o comportamento apresentado pelo material quando sujeito a esforços de compressão, sendo utilizados 3 provetes por composição. Permitiram também determinar o módulo de Young. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.24 e 3.25 e na Tabela 3.11.

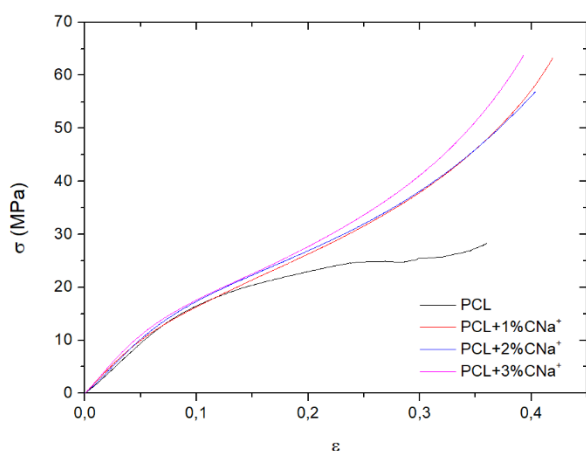


Figura 3.25 - Resultados do ensaio de compressão aos compósitos com a argila CNa⁺

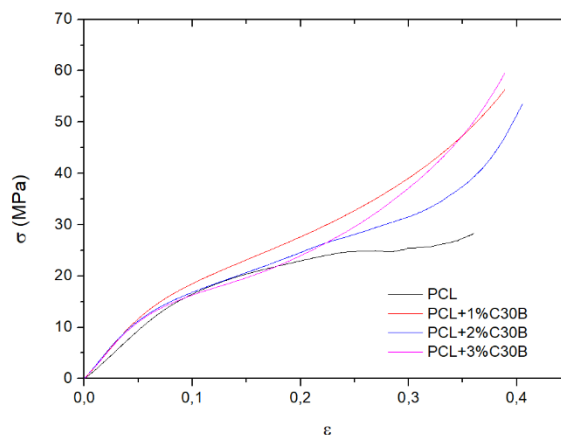


Figura 3.24 - Resultados do ensaio de compressão aos compósitos com a argila C30B

Tabela 3.11 - Dados obtidos através dos ensaios de compressão

	Módulo de Young (MPa)
PCL	194,65
PCL + 1% CNa ⁺ (%m/m)	213,75
PCL + 2% CNa ⁺ (%m/m)	211,91
PCL + 3% CNa ⁺ (%m/m)	238,95
PCL + 1% C30B (%m/m)	254,31
PCL + 2% C30B (%m/m)	257,59
PCL + 3% C30B (%m/m)	243,13

Verificou-se, para as duas argilas e para todas as percentagens de argilas utilizadas, um aumento do módulo de Young e da tensão máxima suportada relativamente aos valores obtidos para estas grandezas para o PCL. Verifica-se que qualquer um dos nanocompósitos obtidos apresenta um módulo de Young superior ao apresentado pela matriz de PCL, resultado da estrutura intercalada, ainda que as percentagens de reforço sejam muito baixas, como no estudo previamente realizado por Devalckenaere *et al.* [50]. O grau de cristalinidade (X_{CR}) da matriz é uma propriedade que também influencia as propriedades mecânicas do compósito. Como determinado na seção 3.8.3, os compósitos apresentam aproximadamente o mesmo grau de cristalinidade, não tendo assim esta grandeza efeito sobre as tendências das propriedades mecânicas [9]. Os valores de módulo de Young, para as mesmas percentagens de argilas, são mais elevados para a utilização da argila C30B do que para a argila CNa⁺. No entanto não se verifica, para a utilização da mesma argila, um aumento do valor do módulo de Young com o aumento da percentagem de argila. É necessário ter em atenção que o aumento do módulo de Young, como referido na seção 1.2.1., está associado não apenas às propriedades do reforço - isto é, que este apresente um módulo de Young superior ao da matriz - mas também à sua distribuição homogénea na matriz, assim como à ocorrência de uma efetiva transferência de carga entre a matriz e o reforço. Assim, estes resultados poderão ser uma evidência de uma dispersão não homogénea das argilas no seio do polímero. Para além disso, não obstante estes ensaios terem sido realizados com provetes de reduzidas dimensões, constrangimentos operacionais obrigaram à utilização de uma célula de carga de 1 kN, não sendo assim possível assegurar o nível de precisão dos resultados obtidos que seria alcançável com recurso a uma célula de carga mais ajustada às forças desenvolvidas no decurso dos ensaios. Para além disso, os provetes foram cortados manualmente com o auxílio de uma lâmina, o que nem sempre permitiu a obtenção de superfícies rigorosamente planas e paralelas, como seria desejável para a realização destes ensaios. Assim, os fatores anteriormente descritos podem ter influenciado os resultados obtidos durante a compressão. Consequentemente, para uma análise mecânica mais rigorosa dos compósitos obtidos, realizaram-se igualmente ensaios de flexão.

3.7.5. Ensaios de flexão

Os ensaios de flexão foram realizados com o objetivo de determinar algumas propriedades mecânicas dos compósitos, assim como observar o seu comportamento quando submetidos a tensões de tração e de compressão significativas. Os resultados destes ensaios resultaram da análise de 3 provetes por composição e podem ser observados nas Figuras 3.26 e 3.27.

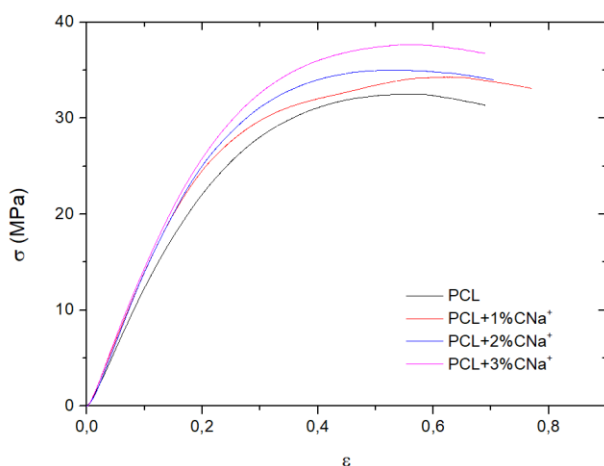


Figura 3.26 - Resultados do ensaio de compressão aos compósitos com a argila CNa⁺

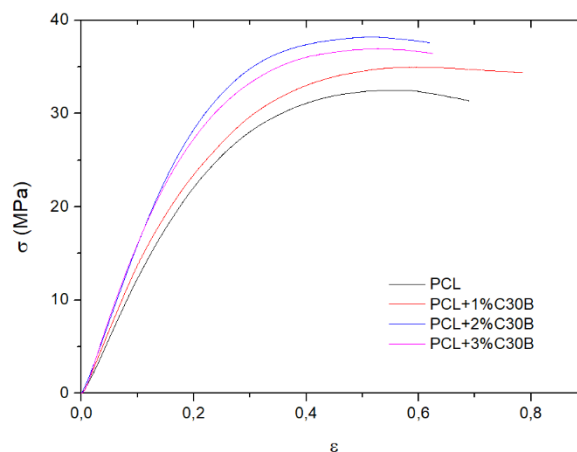


Figura 3.27 - Resultados do ensaio de compressão aos compósitos com a argila C30B

Na Tabela 3.11 encontram-se os resultados referentes ao módulo de elasticidade, assim como a tensão máxima.

Tabela 3.12 - Dados obtidos através dos ensaios de flexão

	Tensão máxima (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
PCL	32,51	129,00
PCL + 1% CNa ⁺ (%m/m)	34,30	144,65
PCL + 2% CNa ⁺ (%m/m)	35,00	152,73
PCL + 3% CNa ⁺ (%m/m)	37,69	153,69
PCL + 1% C30B (%m/m)	34,97	145,39
PCL + 2% C30B (%m/m)	38,21	165,49
PCL + 3% C30B (%m/m)	36,94	174,92

Verifica-se, tal como nos ensaios de compressão, um aumento da rigidez dos compósitos relativamente ao módulo de Young da matriz de PCL. Quer para compósitos de CNa⁺ como para os de C30B verifica-se igualmente um aumento da rigidez com o aumento da percentagem de reforço. Verifica-se ainda que, para a mesma percentagem de argilas, a rigidez dos compósitos de CNa⁺ é inferior à que é registada dos compósitos de C30B, como já se tinha verificado nos ensaios de compressão, cujos resultados podem ser consultados na secção 3.4.4. Pode observar-se, para a mesma percentagem de argila, uma tendência do aumento do módulo de elasticidade como função do grau de dispersão, sendo assim justificação dos valores superiores registados para os nanocompósitos de C30B em relação aos reforçados por CNa⁺, em conformidade com o reportado na literatura [9].

3.7.6. Ensaios de citotoxicidade

O PCL é um polímero biocompatível e biodegradável, propriedades já referidas e estudadas na literatura [2,3]. Os ensaios de citotoxicidade tiveram como objetivo verificar qual a influência da presença das argilas na biocompatibilidade deste material. Na Figura 3.28 encontra-se uma representação gráfica dos resultados de viabilidade celular obtidos.

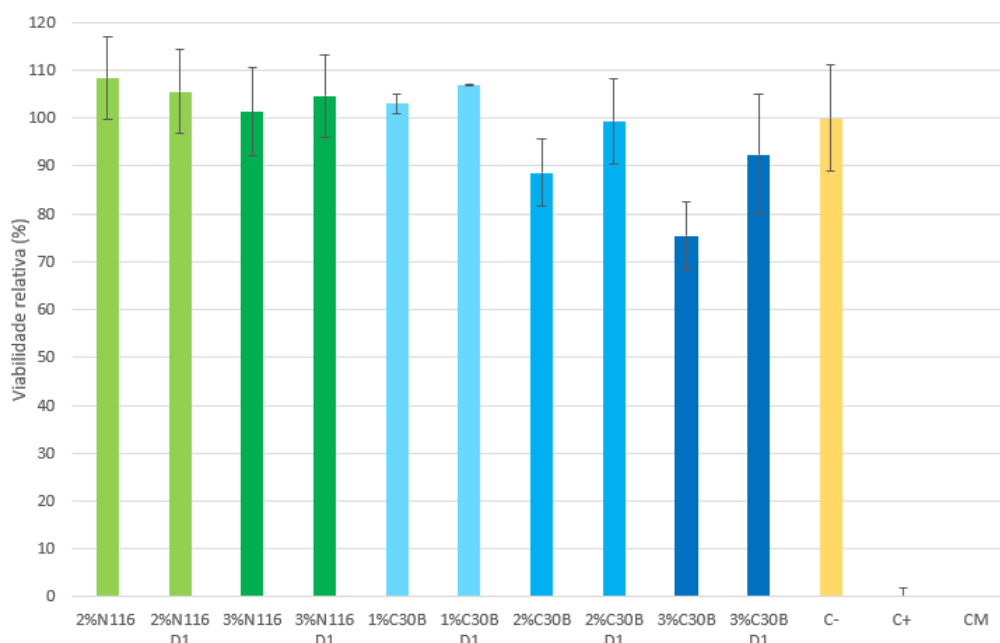


Figura 3.28 - Representação dos resultados de viabilidade celular relativa

Na Figura 3.28, a altura das colunas representa os valores médios de viabilidade celular relativa; estes valores, assim como as correspondentes barras de erro, foram determinados utilizando a equação constante no anexo 1. Os ensaios foram realizados para a concentração inicial e para 3 diluições de fator 2. Nesta representação apenas se apresentam os resultados da concentração inicial e da primeira diluição (D1), uma vez que para a diluição D1 todos os resultados de viabilidade celular são superiores a 90% (não citotóxicos) e, portanto, para as outras diluições (D2 e D3) os resultados são igualmente não citotóxicos. Os elevados valores de viabilidade celular relativa, como explicado no anexo 1, indicam que ocorreu um processamento metabólico da resazurina a resorufina por parte das células.

No caso dos compósitos com 2% e 3% de CNa⁺ verificam-se, para a concentração inicial e D1, valores de viabilidade celular superiores a 90% o que, comparando com os valores da Tabela 6.1 do anexo 1, nos permite concluir que os compósitos com CNa⁺ são não citotóxicos. Verifica-se que para 2% de argila o valor de viabilidade relativa é superior ao obtido para um teor de 3%. Tendo em atenção que a matriz utilizada para a obtenção dos compósitos não é citotóxica, a citotoxicidade apresentada pelos mesmos estará associada à presença das argilas. Assim, se para percentagens em massa de 2 e 3 para a utilização da argila CNa⁺ o material não se revela citotóxico, não o deverá ser igualmente para percentagens inferior desta argila (neste caso de 1%).

No caso dos compósitos realizados com C30B, os mesmos revelaram valores inferiores de viabilidade relativa, para teores equivalentes de argila. Estes resultados podem ser indicativos de que a presença da argila C30B é mais citotóxica para as células do que a argila não

modificada. Assim, para compósitos de PCL com 3% de C30B, os resultados indicam que estes são moderadamente citotóxicos, enquanto os de 2% de C30B se revelaram levemente citotóxicos e os de 1% de C30B se revelaram não citotóxicos. Em estudos realizados anteriormente, a maior citotoxicidade apresentada pelos compósitos com a argila C30B, comparada com os compósitos de CNa⁺, foi associada à presença do espaçador orgânico (composto de amónio quaternário) na argila C30B, o qual não existe na argila CNa⁺ [55]. Assim, se estes compósitos tiverem como aplicação áreas relacionadas com a biomédica, não deverão utilizar-se percentagens de argila C30B superiores a 1%. No caso dos compósitos com argila CNa⁺ é possível obter compósitos com percentagens em peso de pelo menos 3% sem que os mesmos se revelem citotóxicos.

3.7.7. Microtomografia

Para observar a distribuição das argilas no seio do compósito recorreu-se à técnica de microtomografia. Por ser uma técnica de análise muito morosa (uma duração média de 5 horas) só foi possível analisar uma única composição, optando-se por uma com maior percentagem de argila, concretamente a CNa⁺. Uma das imagens representativas obtidas foi a que se apresenta na Figura 3.29.

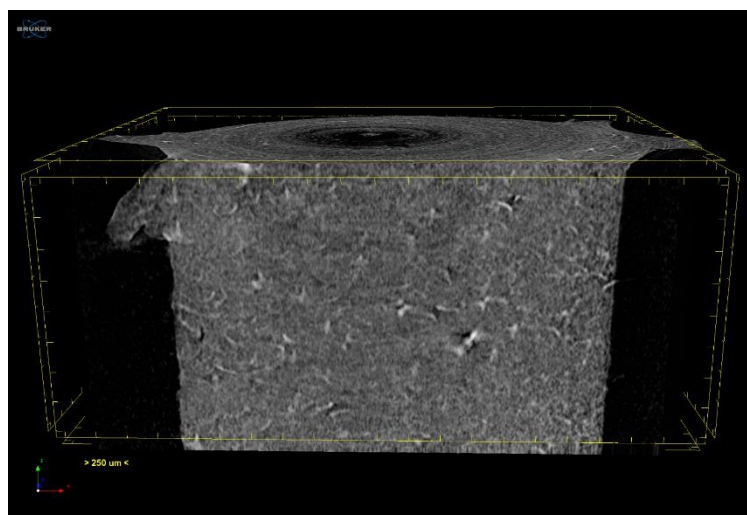


Figura 3.29 - Imagem obtida na análise de microtomografia

Tendo em conta que as dimensões da argila são inferiores à resolução espacial do equipamento, caso ocorra a sua dispersão o resultado da tomografia deve corresponder a um meio homogêneo. No entanto, as imagens recolhidas apresentam pontos mais brilhantes. Como tal, esta análise não foi conclusiva, uma vez que não foi possível perceber se os pontos mais brilhantes apresentados na imagem correspondem a aglomerações de argila ou, pelo contrário, a zonas onde a matriz polimérica se encontre mais densificada.

4. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

O trabalho apresentado teve como objetivo preparar por extrusão friccional e caracterizar nanocompósitos de PCL reforçados pela argila Montmorilonite (CNa⁺), bem como por uma argila organicamente modificada (C30B), tendo sido selecionados teores de reforço de 1%, 2% e 3% em peso.

Antes de se obter o compósito procedeu-se à caracterização do PCL e das argilas, assim como da pré-mistura. As análises FTIR da pré-mistura indicam que, para todas as composições, esta apresenta uma estrutura idêntica à do PCL. As análises de TGA revelaram que a degradação térmica de cada uma das pré-misturas ocorre na mesma gama de temperaturas do PCL. Na análise de XRD verificou-se uma redução do valor 2 θ do pico de difração, constituindo uma evidência da ocorrência de fenómenos de intercalação para a utilização de ambas as argilas, e isto para qualquer dos teores de reforço. Os resultados da análise de FTIR (em que só se detetam picos de absorção do PCL), assim como os resultados das análises térmicas (nomeadamente as variações das percentagens de perda de massa) podem ser evidências de uma distribuição não homogénea das argilas no seio do polímero.

Antes de proceder à extrusão friccional de compósitos, procedeu-se a operação semelhante com PCL isenta de reforço. Esta operação, realizada com diferentes velocidades de rotação, evidenciou uma variação de densidade ao longo dos provetes obtidos. A medição das densidades nas diferentes zonas do provete, realizada através do método de Arquimedes, permitiu concluir que uma velocidade de rotação de 900 rpm conduz à obtenção de provetes mais homogéneos.

A caracterização através das técnicas de FTIR e TGA permitiu verificar que tanto a estrutura como as propriedades térmicas estudadas se mantêm idênticas antes e após o processo de extrusão friccional. Com a análise de XRD verificou-se que não existia evidência de que este processo promovesse a intercalação e/ou exfoliação das argilas no polímero.

A caracterização mecânica, feita através dos ensaios de flexão e compressão, permitiu concluir um aumento da rigidez de qualquer uma das composições, relativamente ao apresentado pelo PCL. Verificou-se ainda que, para a mesma percentagem de reforço, a rigidez é superior para o compósito reforçado pela argila C30B.

Os ensaios de citotoxicidade indicaram uma maior biocompatibilidade para os compósitos reforçados com CNa⁺ do que para os reforçados com C30B. Os compósitos com argila CNa⁺ revelaram-se não citotóxicos para qualquer uma das composições, enquanto os compósitos de C30B só se revelaram não citotóxicos para a utilização de 1% de argila em peso.

Por forma a otimizar o trabalho realizado no âmbito desta dissertação poderia realizar-se um estudo sobre a otimização da dispersão das argilas no seio do polímero. Poderá ainda efetuar-se um estudo mais detalhado da biodegradabilidade dos compósitos obtidos, focado na influência da adição das argilas nesta propriedade relativamente à PCL. A reprodutibilidade de detalhes apresentada pela técnica de extrusão friccional para compósitos pode também ser futuramente estudada. Desta forma, a técnica de extrusão friccional poderá ser utilizada para a enformação final de componentes em compósito para aplicações biomédicas.

No caso da pré-mistura, e devido ao seu formato cilíndrico, baixo diâmetro (2 mm) e comprimento variável e ajustável, será interessante estudar a viabilidade da sua utilização como *feedstock* para fabricação aditiva. Tendo em conta a não citotoxicidade dos compósitos produzidos, a fabricação aditiva constituiria uma via alternativa para a obtenção de produtos

biomédicos com propriedades bem estudadas e conhecidas, com a vantagem de se poder adaptar a cada paciente.

REFERÊNCIAS

- [1] J. M. Kenny, A. Vázquez, V. A. Alvarez, and L. N. Ludue, "Effect of clay organic modifier on the final performance of PCL / clay nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 529, pp. 215–223, 2011.
- [2] W. H. Hoidy and E. A. Jaffar, "Mechanical and Thermal Properties of PLLA / PCL Modified Clay Nanocomposites," *J. Polym. Environ.* pp. 608–616, 2010.
- [3] S. Labidi, N. Azema, D. Perrin, and J. M. Lopez-Cuesta, "Organo-modified montmorillonite/poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites prepared by melt intercalation in a twin-screw extruder," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 3, pp. 382–388, 2010.
- [4] H. E. Miltner *et al.*, "Qualitative assessment of nanofiller dispersion in poly (ϵ - caprolactone) nanocomposites by mechanical testing , dynamic rheometry and advanced thermal analysis," *Eur. Polym. J.*, vol. 46, no. 5, pp. 984–996, 2010.
- [5] C. C. Eng *et al.*, "Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polylactic Acid / Polycaprolactone Blends by Hydrophilic Nanoclay," *Indian Journal of Materials Science*, vol. 2013, 2013.
- [6] C. C. Eng, N. A. Ibrahim, and N. Zainuddin, "Enhancement of Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Hydrophilic Nanoclay Reinforced Polylactic Acid / Polycaprolactone / Oil Palm Mesocarp Fiber Hybrid Composites," *International Journal of Polymer Science*, 2014.
- [7] J. A. Peña, S. J. Gutiérrez, J. C. Villamil, N. A. Agudelo, and L. D. Pérez, "Polycaprolactone / polyvinylpyrrolidone / siloxane hybrid materials : Synthesis and in vitro delivery of diclofenac and biocompatibility with periodontal ligament fibroblasts," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 60–69, 2016.
- [8] S. I. Marras, K. P. Kladi, and I. Tsivintzelis, "Biodegradable polymer nanocomposites : The role of nanoclays on the thermomechanical characteristics and the electrospun fibrous structure," *Acta Biomaterialia*, vol. 4, pp. 756–765, 2008.
- [9] L. N. Ludue, "Effect of the Type of Clay Organo-Modifier on the Morphology , Thermal / Mechanical / Impact / Barrier Properties and Biodegradation in Soil of Polycaprolactone / Clay Nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 2648–2657, 2013.
- [10] N. Moussaif, C. Crespo, J. G. Meier, and M. A. Jimenez, "Synergistic reinforcement of nanoclay and mesoporous silicate fillers in polycaprolactone : The effect of nanoclay on the compatibility of the components," *Polymer (Guildf)*, vol. 53, no. 17, pp. 3741–3748, 2012.
- [11] C. W. Chiu, T. K. Huang, Y. C. Wang, B. G. Alamani, and J. J. Lin, "Intercalation strategies in clay/polymer hybrids," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 443–485, 2014.
- [12] M. Kotal and A. K. Bhowmick, "Progress in Polymer Science Polymer nanocomposites from modified clays : Recent advances and challenges," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 51, pp. 127–187, 2015.
- [13] M. Hetzer and D. De Kee, "Chemical Engineering Research and Design Wood / polymer / nanoclay composites , environmentally friendly sustainable technology : A review," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 6, no. January, pp. 1083–1093, 2008.
- [14] B. Tan and N. L. Thomas, "A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites," *Journal of Membrane Science*, vol. 514, pp. 595–612, 2016.
- [15] M. Bhattacharya, "Polymer nanocomposites-A comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 4, pp. 1–35, 2016.
- [16] S. Ummartyotin, N. Bunnak, and H. Manuspiya, "A comprehensive review on modified clay based composite for energy based materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 61,

pp. 466–472, 2016.

- [17] C. Viseras, P. Cerezo, R. Sanchez, I. Salcedo, and C. Aguzzi, "Current challenges in clay minerals for drug delivery," *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 291–295, 2010.
- [18] M. Alexandre and P. Dubois, "Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 28, no. March, pp. 1–63, 2000.
- [19] R. Sengupta *et al.*, "A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties," *Polymer Engineering and Science*, pp. 21–25, 2007.
- [20] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, "A review on polymer-layered silicate nanocomposites," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 12, pp. 1119–1198, 2008.
- [21] B. Chen *et al.*, "A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 3, pp. 568–594, 2008.
- [22] G. Choudalakis and A. D. Gotsis, "Permeability of polymer / clay nanocomposites : A review," vol. 45, *European Polymer Journal*, no. June 2008, pp. 967–984, 2009.
- [23] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology : Nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, pp. 3187–3204, 2008.
- [24] C. E. Powell and G. W. Beall, "Physical properties of polymer / clay nanocomposites," *Solid State and Materials Science*, vol. 10, pp. 73–80, 2006.
- [25] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, no. 15. pp. 3187–3204, 2008.
- [26] K. byoung Yoon, H. dong Sung, Y. young Hwang, S. Kyun Noh, and D. ho Lee, "Modification of montmorillonite with oligomeric amine derivatives for polymer nanocomposite preparation," *Appl. Clay Sci.*, vol. 38, no. 1–2, pp. 1–8, 2007.
- [27] R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, "Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 30, no. 14, pp. 4097–4102, 1997.
- [28] B. Chen and J. R. G. Evans, "Poly (-caprolactone) - Clay Nanocomposites : Structure and Mechanical Properties," *Macromolecules*, pp. 747–754, 2006.
- [29] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, and E. Pollet, "Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites : effect of clay dispersion," *Polymer*, vol. 44, pp. 2271–2279, 2003.
- [30] M. S. N. Ć, N. Đ. O. R. Đ. E. V. I. Ć, and J. Rogan, "Influence of clay organic modifier on the morphology and performance of poly (ε -caprolactone)/ clay nanocomposites," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 80, no. 4, pp. 529–547, 2015.
- [31] T. Wu, T. Xie, and G. Yang, "Preparation and characterization of poly(ε-caprolactone)/Na⁺-MMT nanocomposites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 105–110, 2009.
- [32] A. Harrane and M. Belbachir, "Synthesis of Biodegradable Polycaprolactone / Montmorillonite Nanocomposites by Direct In-situ Polymerization Catalysed by Exchanged Clay," *Macromol. Symp.*, pp. 379–384, 2007.
- [33] S. S. Babu, N. Kalarikkal, S. Thomas, and E. K. Radhakrishnan, "Enhanced antimicrobial performance of cloisite 30B/poly (ε-caprolactone) over cloisite 30B/poly (L-lactic acid) as evidenced by structural features," *Appl. Clay Sci.*, vol. 153, no. December 2017, pp. 198–204, 2018.
- [34] N. Biomedical, R. Xu, and E. Manias, "New Biomedical Poly(urethane urea) - Layered Silicate Nanocomposites," *Macromolecules*, pp. 337–339, 2001.
- [35] S. Sinha, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, "New polylactide-layered silicate nanocomposites . 2 . Concurrent improvements of material properties , biodegradability and melt rheology," *Polymer*, vol. 44, pp. 857–866, 2003.
- [36] S. Lee *et al.*, "Microstructure , tensile properties , and biodegradability of aliphatic polyester

- / clay nanocomposites," *Polymer*, vol. 43, pp. 4–9, 2002.
- [37] A. Vinogradov and Y. Estrin, "Progress in Materials Science Analytical and numerical approaches to modelling severe plastic deformation," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 95, pp. 172–242, 2018.
- [38] H. Zhang, X. Li, W. Tang, X. Deng, A. P. Reynolds, and M. A. Sutton, "Journal of Materials Processing Technology Heat transfer modeling of the friction extrusion process Workpiece," *Journal of Materials Processing Tech*, vol. 221, pp. 21–30, 2015.
- [39] H. Zhang *et al.*, "International Journal of Mechanical Sciences Investigation of material flow during friction extrusion process," *Internacional Journal of Mechanical Sciences*, vol. 85, pp. 130–141, 2014.
- [40] H. Zhang, X. Li, X. Deng, A. P. Reynolds, and M. A. Sutton, "Numerical simulation of friction extrusion process," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 253, no. October 2017, pp. 17–26, 2018.
- [41] Q. Xiong, L. Ke, F. Liu, Q. Liu, and X. Chen, "Preparation and Mechanical Property of MWNTs / Al Composite Wires by Rotational Friction Extrusion Processing," *Advanced Materials Research*, vol. 833, pp. 261–265, 2014.
- [42] D. Baffari, G. Buffa, D. Campanella, L. Fratini, and D. Baffari, "ScienceDirect ScienceDirect Al-SiC Metal Matrix Composite production through Friction Stir Al-SiC Metal Matrix Composite production through Friction Stir Extrusion of aluminum chips Extrusion of aluminum chips," *Procedia Eng.*, vol. 207, pp. 419–424, 2017.
- [43] C. Wu, "A comparison of the structure , thermal properties , and biodegradability of polycaprolactone / chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone / chitosan," *Polymer*, vol. 46, pp. 147–155, 2005.
- [44] E. Correa, M. E. Moncada, and V. H. Zapata, "Electrical characterization of an ionic conductivity polymer electrolyte based on polycaprolactone and silver nitrate for medical applications," *Mater. Lett.*, vol. 205, pp. 155–157, 2017.
- [45] E. Budianto and B. Soegijono, "Preparation and characterization of microspheres based on blend of poly (lactic acid) and poly (ϵ -caprolactone) with poly (vinyl alcohol) as emulsifier," *Arabian Journal of Chemistry*, no. June 2014, 2010.
- [46] A. Doustgani, E. V.- Farahani, and M. Soleimani, "Physical and Chemical Investigation of Polycaprolactone , Nanohydroxyapatite and Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposite Scaffolds," *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, vol. 6, no. 2, pp. 172–175, 2012.
- [47] A. Mohamed, V. L. Finkenstadt, S. H. Gordon, G. Biresaw, and P. D. E, "Thermal Properties of PCL / Gluten Bioblends Characterized," *Journal of Applied Polymer Science* 2008.
- [48] M. Cervantes-uc, J. V Cauich-rodr, V. Humberto, L. F. Garfias-mes, and D. R. Paul, "Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA – FTIR," *Thermochimica Acta*, vol. 457, pp. 92–102, 2007.
- [49] X. Zheng and C. A. Wilkie, "Nanocomposites based on poly (ϵ -caprolactone) (PCL)/ clay hybrid : polystyrene , high impact polystyrene , ABS , polypropylene and polyethylene," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 82, pp. 441–450, 2003.
- [50] M. Devalckenaere, R. Je, P. Dubois, and D. Kubies, "Poly (ϵ -caprolactone)/ clay nanocomposites prepared by melt intercalation : mechanical , thermal and rheological properties," *Polymer*, vol. 43, 2002.
- [51] B. L. Itewn, D. Kubies, C. Calbergs, R. Jeromeg, and P. Dubois, "Biodegradable Polyester Layered Silicate Nanocomposites Based on Poly(dapro lactone)," *Polymer Engineering and science*, vol. 42, no. 9, 2002.
- [52] K. Chrissafis, G. Antoniadis, K. M. Paraskevopoulos, A. Vassiliou, and D. N. Bikiaris, "SCIENCE AND Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties and thermal degradation mechanism of in situ prepared poly (e -

- caprolactone) nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 2165–2174, 2007.
- [53] J. Chang, Y. U. K. An, and G. I. L. S. O. O. Sur, "Poly (lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays . I . Thermomechanical Properties , Morphology , and Gas Permeability," pp. 94–103, 2002.
- [54] V. A. Alvarez and L. N. Luduen, "Isothermal crystallization of polycaprolactone / modified clay biodegradable nanocomposites," *J Therm Anal Calorim*, vol. 129, pp. 1273-1280, 2016.
- [55] A. K. Sharma *et al.*, "In-vivo study of genotoxic and inflammatory effects of the organo-modified Montmorillonite Cloisite® 30B," *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, pp. 6–11, 2014.

ANEXOS

Anexo 1 - Ensaios de citotoxicidade

Os ensaios de citotoxicidade iniciaram-se com a esterilização do material. Para isso colocou-se o mesmo em etanol a 70% e posteriormente foi colocada numa câmara de fluxo laminar até evaporar o etanol. De seguida, as amostras de material foram colocadas em contacto com o meio de cultura numa razão de 200 mg de material por 1 mL de meio. O material ficou em contacto com o meio durante 24h numa incubadora a 37 °C e com uma atmosfera de 5% de CO₂. Procedeu-se seguidamente à preparação da sementeira numa placa de 96 poços. Para isso é necessário proceder à suspensão das células, observar a microscópio por forma a garantir que se encontram saudáveis e proceder à contagem de células utilizando um microscópio por forma a determinar a concentração de células viáveis, correspondente a 30 000 células/cm². Colocou-se 100 µL de meio com células em cada poço e a placa foi colocada novamente na incubadora durante 24h. Foram realizadas 4 réplicas por cada concentração sendo que a primeira concentração corresponde à concentração do meio extraído do contacto com o material e as restantes correspondem a diluições de factor 2, sendo que correspondem a 50% do volume da solução utilizada para a concentração imediatamente antes e 50% do meio de cultura. Os poços CC⁺ correspondem ao controlo positivo que consiste em célula em meio de cultura em que é adicionada 10 µL de dimetilsulfóxido (DMSO) a 20%, que é um composto tóxico utilizado com o objetivo de matar as células. Os poços CC⁻ correspondem ao controlo negativo em que é adicionado meio de cultura às células. Os poços CM correspondem aos poços de controlo de meio em que é colocado meio de cultura sem a presença de células. A placa foi novamente colocada na incubadora nas mesmas condições anteriormente referidas durante 48h. Utilizou-se resazurina como indicador de viabilidade celular, uma vez que a resazurina (composto azul e pouco fluorescente) é reduzida a resorufina (composto cor de rosa e fluorescente) pelas células metabolicamente ativas. A alteração da cor do meio pode ser detetada por medição de variação da absorvância, uma vez que esta é proporcional ao número de células viáveis presentes. Assim, para a realização do teste de viabilidade os meios dos poços são aspirados e coloca-se o meio com resazurina: 50% de meio de cultura e 50% de solução de resazurina com concentração de 0,04 mg/mL em PBS. A placa foi colocada na incubadora durante 3h e foram medidas as absorvâncias a 570 nm e 600 nm com o auxílio de um leitor de microplacas. A viabilidade celular relativa foi determinada utilizando a equação 6.1:

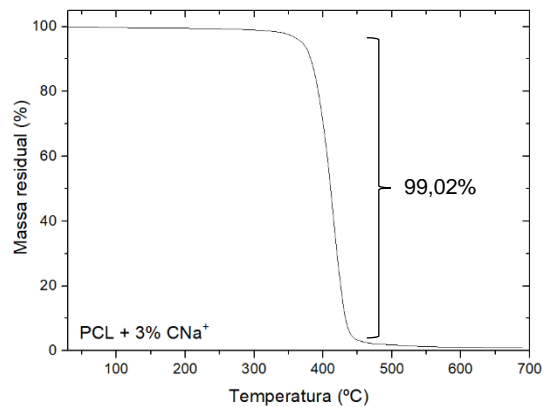
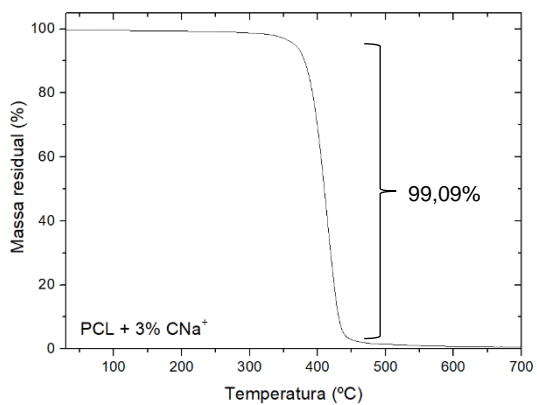
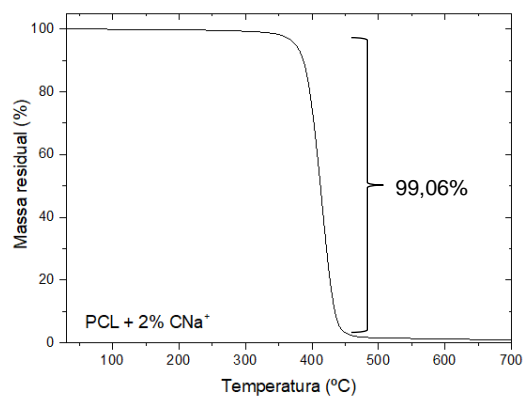
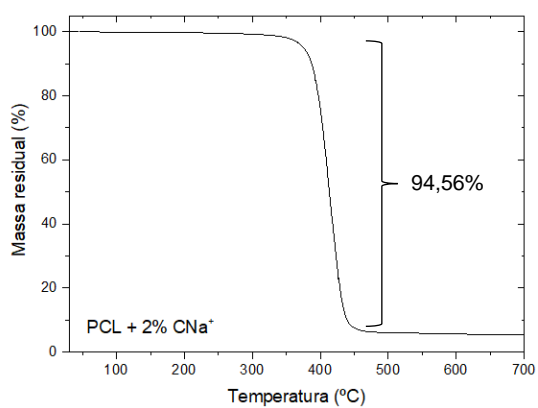
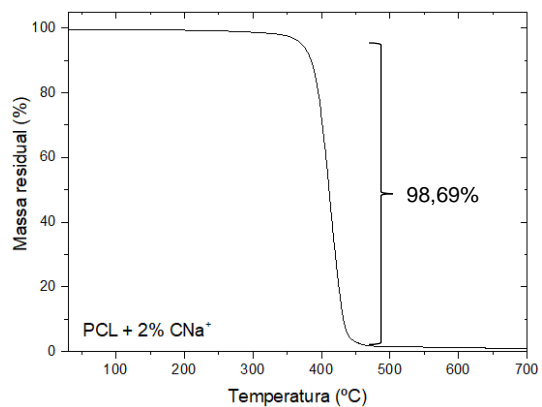
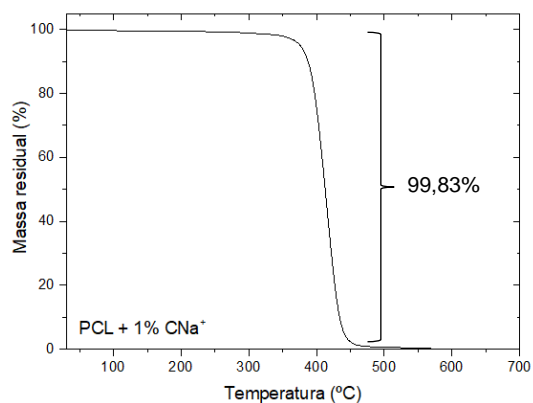
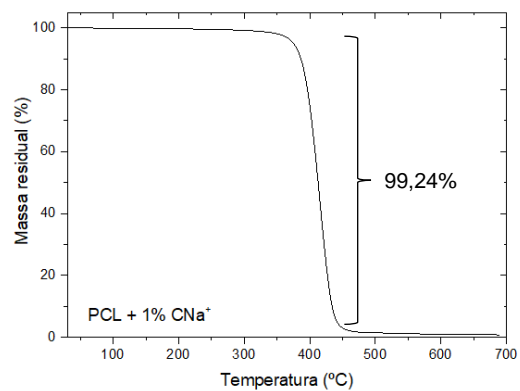
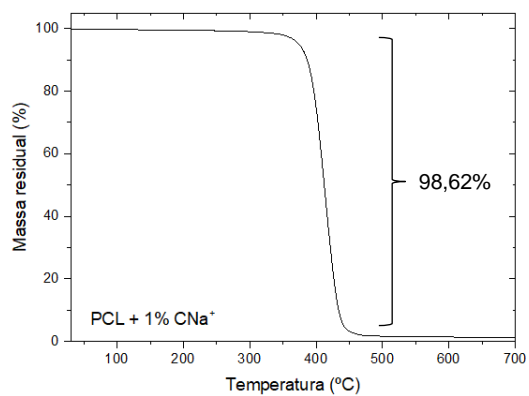
$$\text{Viabilidade celular} = \frac{\text{"Média amostra}_i" - \text{"Média CM"}}{\text{"Média CC-"} - \text{"Média CM"}} \quad (6.1)$$

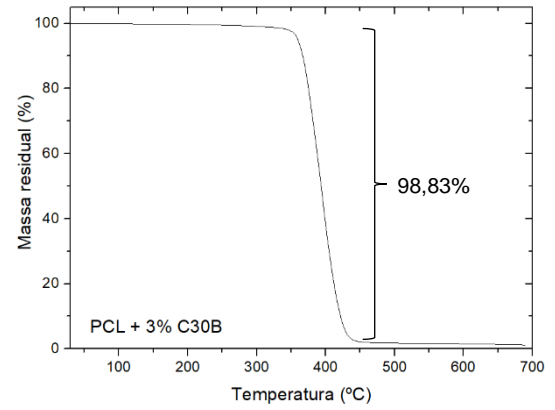
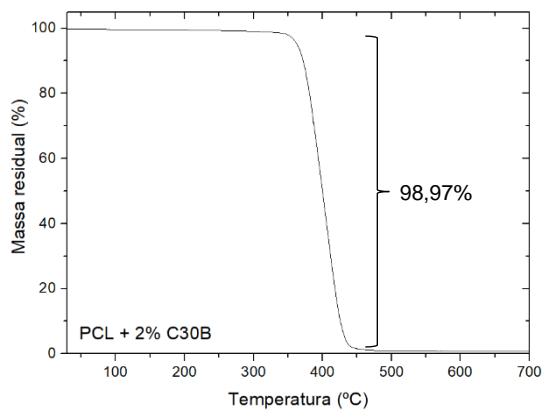
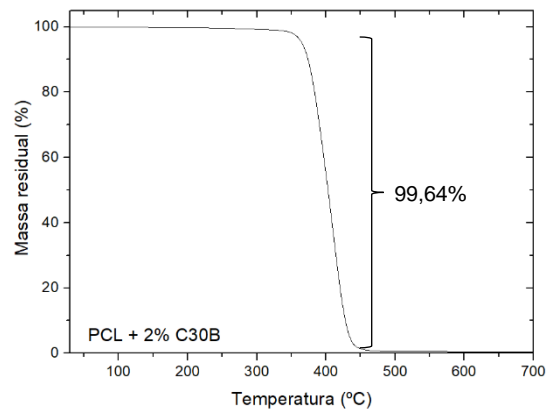
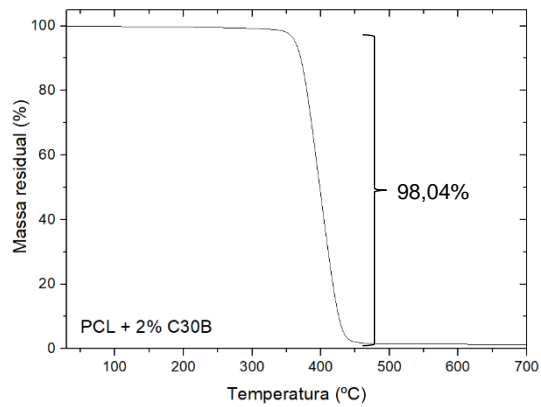
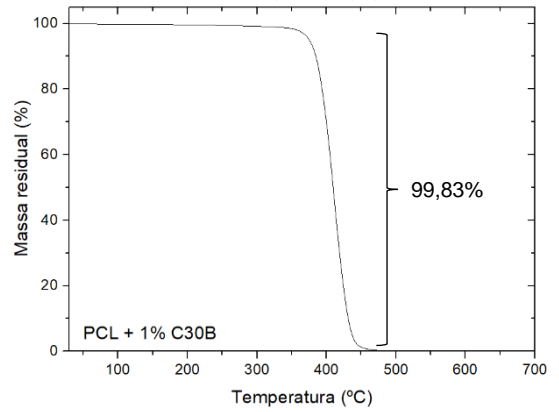
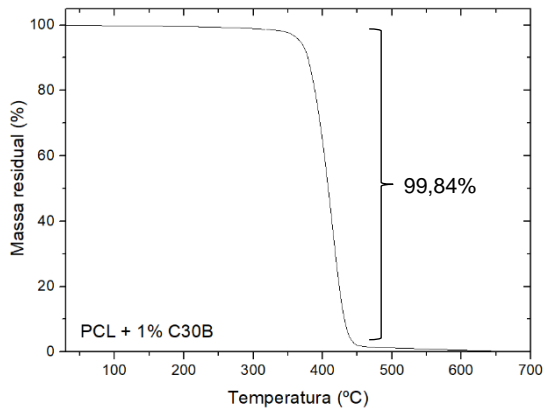
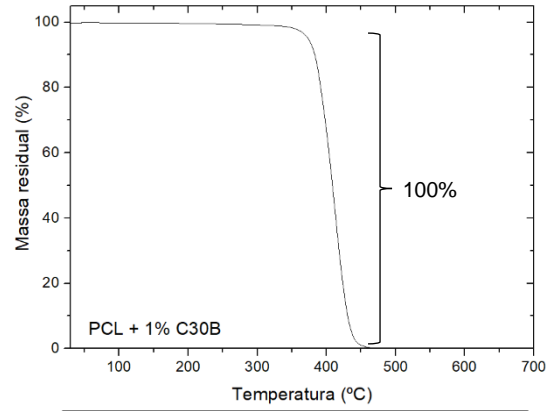
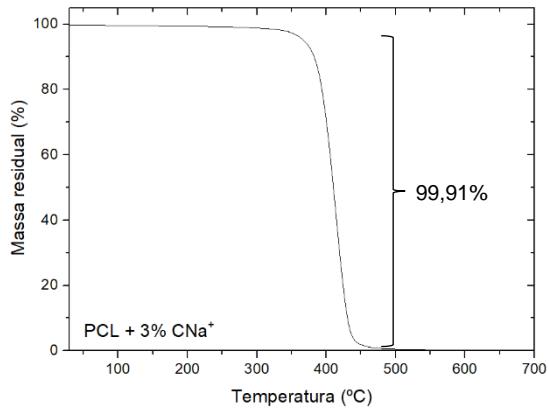
Os valores utilizados correspondiam à média das 4 réplicas de cada concentração. Os resultados obtidos foram analisados e a classificação do material foi feita vendo em que intervalo de valores se encontrava o valor de % de viabilidade celular tendo em conta a Tabela 6.1.

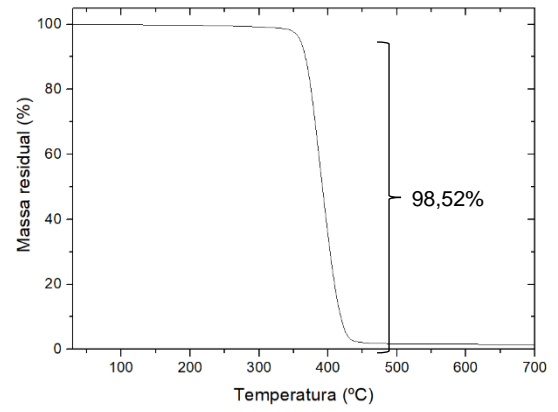
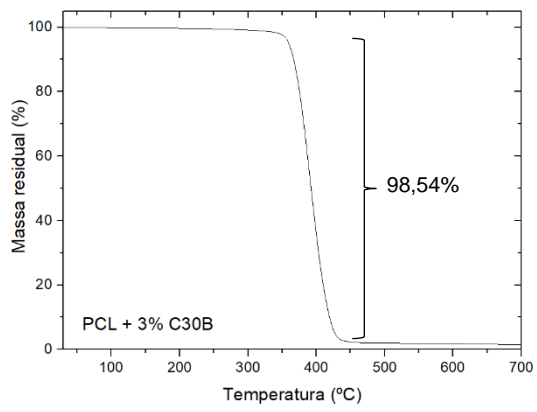
Tabela 0.1 - Classificação dos materiais segundo a viabilidade celular apresentada

Citotoxicidade	Viabilidade celular relativa (%)
Não citotóxico	≥ 90
Levemente citotóxico	80 a 89
Moderadamente citotóxico	50 a 79
Severamente citotóxico	< 50

Anexo 2 - Curvas termogravimétricas da pré mistura







Anexo 3 – Análise de FTIR antes e depois da extrusão friccional

