

## INFLUÊNCIA DA ARGILA ORGANOFÍLICA NO DESENVOLVIMENTO DE BIONANOCOMPOSITOS DE PLA

S. N. Cavalcanti<sup>1\*</sup>, T. J. A. de Melo<sup>1</sup>, E. M. Araújo<sup>1</sup>, A. D.B. de Oliveira<sup>1</sup>, G. de F. Brito<sup>1</sup>.  
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG – Campina Grande-Pb  
Depto de Engenharia de Materiais, Avenida Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970,  
Campina Grande.

1\* Rua Antônio Joaquim Pequeno, 602, apto 204, residencial Ana Claudia,  
CEP 58429-105.

1\* [shirleynobre@gmail.com](mailto:shirleynobre@gmail.com)

### RESUMO

*Até pouco tempo atrás, tornou-se importante desenvolver materiais plásticos mais duráveis para atender as necessidades do mercado, que têm vasto campo de aplicações. Porém estes materiais que são provenientes de fontes não renováveis causam impacto ambiental, devido à grande quantidade de resíduos que produzem. O objetivo deste trabalho é apresentar o processo de produção de bionanocompositos, utilizando argila organofílica, tratada com o tensoativo iônico Praepagen WB® na matriz polimérica biodegradável de PLA - Poli (ácido láctico), visando obter melhores propriedades e ampliar suas aplicações. As técnicas de difração de raios-X e infravermelho (FTIR) demonstraram que o processo de organofilização utilizado foi eficiente. As propriedades mecânicas foram modificadas, sendo que a resistência ao impacto apresentou ganho considerável quando o PLA foi misturado com um copolímero e a argila organofílica.*

Palavras – chaves: Bionanocompositos, Poli (ácido láctico), Nanocompositos, Argila Organofílica.

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais duráveis para atender as necessidades do mercado aumentou nos últimos 50 anos e dentre estes estão os materiais plásticos, com grande variedade de aplicações, devido a suas propriedades, versatilidade de uso e preço competitivo. Porém, como o uso dos plásticos vem aumentando muito no mundo todo, mais de 100 milhões de t/ano de plásticos produzidos, conseqüentemente é grande a quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente, isto é, 20% do volume total. Os plásticos sintéticos, materiais formados por macromoléculas, são muito

resistentes à degradação natural, quando descartados no meio ambiente, isto é, em aterros ou lixões municipais, daí seu acúmulo cada vez mais crescente <sup>(1)</sup>. Polímeros sintéticos convencionais como polietileno (PE), polipropileno (PP), poli (cloreto de vinila) (PVC) e poli(tereftalato de etileno) (PET) permanecem inalterados, química e fisicamente, por vários anos após seu descarte. Isto se deve ao fato de que, em geral, a sua estrutura química é pouco afetada pela absorção da radiação UV ou que estes se degradem por outros mecanismos, tais como por ação enzimática via micro-organismos como bactérias, fungos e algas. Além do que, nas próprias formulações industriais há adição de aditivos foto e termoestabilizantes que retardam a degradação em alguns polímeros <sup>(2)</sup>. Com o intuito de minimizar problemas ambientais e atender às exigências do mercado, muito se têm investido numa nova classe de polímeros, os biodegradáveis, onde se destacam: PLA - poli(ácido láctico); PHB - poli(hidroxibutirato); PHBV - poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) e copoliésteres alifáticos aromáticos (AAC) biodegradáveis, tais como: poli(butilenoadiapato-tereftalato), conhecido comercialmente como Ecoflex® <sup>(3)</sup>. Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa possibilitando a formação de um ciclo de vida fechado <sup>(4)</sup>. Recentemente vários tipos de argilas como a bentonita (argilomineral predominante montmorilonita) têm sido utilizadas como reforço na produção de nanocompósitos poliméricos. Geralmente, o material inorgânico, como é o caso da argila, exibe pouca interação com polímeros orgânicos levando a uma má dispersão na matriz polimérica. Para melhorar essa interação, a argila é tratada com um sal quaternário de amônio, tornando-a organofílica, isto é, compatível com polímeros orgânicos e dessa forma o híbrido obtido apresenta melhor desempenho <sup>(5)</sup>. O poli (ácido láctico) - PLA é um polímero da classe dos poli ( $\alpha$ -hidróxi ácidos), uma das famílias de polímeros mais atrativas e promissoras, pois além de biorreabsorvíveis, ele também é biocompatível, podendo ser utilizados em diversas aplicações na área médica <sup>(6)</sup>. A presença das ligações éster torna os poli ( $\alpha$ -hidróxi ácidos) hidroliticamente instáveis, podendo ser degradados em contato com os fluidos corpóreos, resultando em produtos que são reabsorvidos pelo organismo fazendo parte do metabolismo de carboidratos <sup>(7)</sup>. O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade e rigidez,

comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem <sup>(8)</sup>. Apesar de todas as vantagens, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e também seu uso como produto final. Assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos polímeros biodegradáveis para viabilizar o processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações. Para isso, blendas <sup>(9)</sup>, compósitos <sup>(10)</sup> e nanocompósitos <sup>(11)</sup>, têm sido estudados no intuito de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e degradabilidade.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

#### 1. Matriz polimérica

Poli (ácido láctico) – PLA2002D (NatureWorks<sup>®</sup>), fornecido pela Cargill. Densidade relativa de 1.24, IF= 4-8 g/10 min (190°C/2.16kg). Tg= 58°C e Tm= 153°C, módulo de Young, E=3,5 GPa. Este PLA possui uma quantidade de isômeros D de 4.25%, e uma quantidade de monômero residual de 0.3%.

#### 2. Argila

Brasgel PA (sódica ativada) da Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB.

#### 3. Tensoativo iônico modificador da argila

Praepagen WB<sup>®</sup> com 75% de matéria ativa, fornecido pela Clariant Recife/PE.

#### 4. Modificadores de impacto do PLA

Copolímero etileno – acrilato de metila (EMA), contendo 27-31% de acrilato de metila, Lotryl<sup>®</sup> 29 MA 03 (IF= 2-3,5 g/10min), densidade de 0.95 g/cm<sup>3</sup>, módulo de Young (E=8 MPa), fornecido pela Arkema.

Copolímero etileno – metacrilato de glicidila (E-GMA), contendo 8% de metacrilato de glicidila, Lotader<sup>®</sup> AX 8840 (IF= 5 g/10min), densidade de 0.94 g/cm<sup>3</sup>, módulo de Young (E=104 MPa), fornecido pela Arkema.

### Métodos

#### Preparação da argila organofílica

Para a preparação da argila organofílica tratada com tensoativo iônico “Praepagen WB<sup>®</sup> foram preparadas dispersões contendo 768mL de água destilada e 32g de argila com agitação mecânica por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se uma solução contendo 44,16g de água destilada e 22,08g do tensoativo. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminado essa etapa a solução, foi mantida à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi lavado com 2000 mL de água destilada e filtrado para ser retirado o excesso de tensoativo, empregando-se Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60°C ± 5°C, por um período de 48 horas e por fim, foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 (D 74µm) e posteriormente caracterizados.

#### Caracterizações das Argilas

##### Difração de raios-X

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação K $\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2 $\theta$  de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. Esta análise teve como objetivo avaliar o grau de intercalação do tensoativo na argila.

##### Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das argilas Brasgel PA e Brasgel organofilizada foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca AVATAR TM 360ESP Nicolet e com

varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Esta técnica foi utilizada para avaliar a presença do tensoativo na argila.

### Preparação dos Bionanocompósitos

Para a obtenção dos bionanocompositos de matriz polimérica PLA e argila organofílica foi preparado inicialmente um concentrado de 1:1. de PLA/Argila Brasgel organofílica em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um equipamento Haake System 90, com rotores do tipo roller sob temperatura de 180°C, velocidade de rotação de 50 rpm durante 10 minutos. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 50g para todas as amostras. O concentrado resultante foi granulado e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24 h, posteriormente, adicionados 3% em pcr à matriz polimérica de poli (ácido láctico)-PLA. As misturas foram processadas em extrusora dupla-rosca co-rotativa, modelo ZSK18mm da Coperion. As condições de operação foram 180°C em todas as zonas da máquina, velocidade de rotação 250 rpm e taxa de alimentação de 5 kg/h.

### Moldagem das amostras

As amostras para os ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto, foram moldadas por injeção, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 180°C, ciclos de 20s e temperatura do molde de 25°C.

### Ensaio Mecânicos nos Bionanocompósitos

#### Ensaio mecânico de tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento Modelo AG-IS 100 KN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, na temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de pelo menos 5 (cinco) corpos de prova.

#### Ensaio mecânico de resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de pelo menos 5 (cinco) corpos de prova.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização das argilas

Na Figura 1 estão apresentados os espectros de difração de raios-X das argilas Brasgel PA e Brasgel PA organofílica. Observa-se que na argila Brasgel PA, a montmorilonita está presente devido o surgimento de reflexões do plano (001) em  $2\theta \sim 6,8^\circ$  ( $d_{001}=12,98 \text{ \AA}$ ). Para a argila Brasgel organofílica com o tensoativo praepagen WB (Brasgel PA organofílica) houve além do aparecimento do pico característico da montmorilonita, outros dois picos em  $2\theta \sim 4,93^\circ$  e  $2,54^\circ$ , com distâncias entre planos de 17,91 e 34,75Å, respectivamente. Estes picos para  $2\theta$  inferior indicam que houve a intercalação da molécula do tensoativo praepagen WB entre as lamelas da argila bentonita Brasgel PA, e por esta razão é chamada de organofílica.

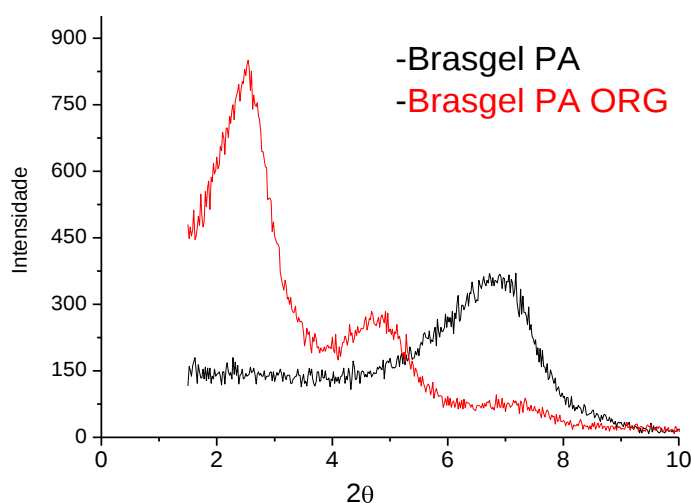


Figura 1. Difração de raios-X das argilas Brasgel PA e Brasgel PA ORG.

Na Figura 2 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas: Brasgel PA sódica, Brasgel PA organofílica com o tensoativo praepagen WB (Brasgel PA ORG).

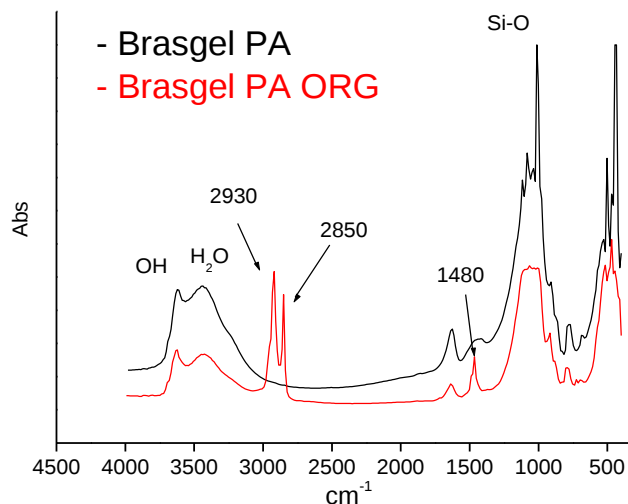


Figura 2. Espectros no Infravermelho das argilas brasgel PA e brasgel PA org.

O espectro de absorção na região do infravermelho da argila após o tratamento com o sal quaternário de amônio, revela a presença de novas bandas: a 2930  $\text{cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ; a 2850  $\text{cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  e a 1480  $\text{cm}^{-1}$ , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química do tensoativo o que demonstra a presença do mesmo na argila após o processo de organofilização.

### Ensaio Mecânicos dos Bionanocompósitos

As Figuras 3 e 4 apresentam os resultados do módulo elástico e da resistência à tração das amostras do PLA puro e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/BRPA org, PLA/E-GMA/BRPA org e PLA/BRPA org. Na figura 3 observou-se que os módulos dos bionanocompósitos (PLA/EMA/BRPA org, PLA/E-GMA/BRPA org) obtidos diminuíram em relação ao PLA puro que possui módulo de  $(E = 3 \text{ GPa})$ . Provavelmente, a presença dos copolímeros com características elastoméricas (módulos de 8 e 104 MPa para o EMA e E-GMA, respectivamente), tenha contribuído para redução desta propriedade. Isto pode ser corroborado pelos módulos das blendas PLA/EMA e PLA/E-GMA que foram inferiores

as do PLA. Por outro lado à incorporação da argila no PLA sem a presença dos copolímeros não houve diminuição do módulo em relação à resistência a tração observou-se que foi reduzida para todos os sistemas. Comparando os sistemas com os dois tipos de copolímeros, observou-se que os sistemas com E-GMA (blendas e bionanocompósitos) apresentaram valores mais elevados. Provavelmente devido à possibilidade de reação do grupo epóxi do E-GMA com os grupos ácidos terminais do PLA. No sistema PLA/BRPA org, o teor de argila utilizado não modificou consideravelmente a resistência à tração do PLA, provavelmente tenha ocorrido boa dispersão da argila no PLA.

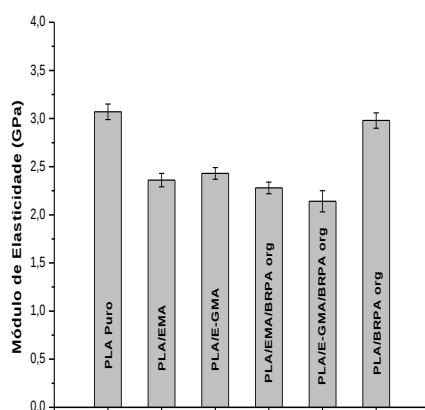


Figura 3. Módulo de elasticidade do PLA Puro e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/BRPA org, PLA/E-GMA/BRPA org e PLA/BRPA org.

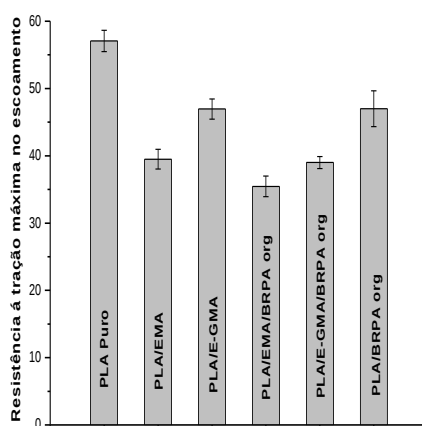


Figura 4. Resistência à tração máxima no escoamento do PLA Puro e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/BRPA org, PLA/E-GMA/BRPA org e PLA/BRPA org.

A Figura 5 ilustra os resultados de resistência ao impacto das amostras do PLA puro e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/BRPA org, PLA/E-GMA/BRPA org e PLA/BRPA org. Observou-se um ganho nessa propriedade para todos os sistemas, exceto o sistema PLA/BRPA org. O PLA puro apresenta uma baixa resistência ao impacto, porém com a adição do copolímero EMA, observou-se um aumento significativo de tal propriedade, chegando a dobrar o valor. Para o sistema contendo o copolímero EMA com a presença de argila observou-se um aumento ainda maior, este comportamento também foi observado por Brito <sup>(12)</sup>. Já para a blenda com E-GMA houve um aumento, porém menor que a blenda com EMA, provavelmente por este copolímero ser mais rígido ( $E = 104\text{MPa}$ ), e a presença da argila não potencializou esta propriedade, embora tenha a resistência ao impacto superior ao PLA. No sistema PLA/BRPA org, observa-se uma redução na resistência ao impacto, provavelmente as partículas ou aglomerados tenham atuado como concentradores de tensão.

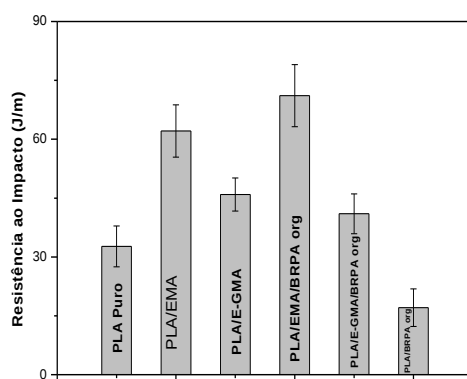


Figura 5. Resistência ao impacto do PLA Puro e dos sistemas PLA/EMA, PLA/E-GMA, PLA/EMA/BRPA org, PLA/E-GMA/BRPA org e PLA/BRPA org.

## CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da argila organofílica no desenvolvimento de bionanocompósitos de PLA. As técnicas utilizadas de difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho demonstraram que o processo de organofilização utilizado foi eficiente, transformando a argila sódica hidrofílica em argila organofílica. O tensoativo Praepagen WB promoveu aumentos significativos na distância interplanar basal da argila de até  $34,75\text{\AA}$ . Nos resultados do ensaio de tração, observou-

se que os módulos elásticos dos bionanocompósitos obtidos diminuíram em relação ao PLA puro. Provavelmente, a presença dos copolímeros com características elastoméricas tenha diminuído tal propriedade. Já em relação à resistência a tração observou-se que foi reduzida para todos os sistemas. Para os resultados de resistência ao impacto observou-se um ganho nessa propriedade para todos os sistemas, exceto o sistema PLA/BRPA org. Onde provavelmente as partículas ou aglomerados de argila tenham atuado como concentradores de tensão.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste pela doação da argila, à Cargill pela doação do Poli (ácido láctico) – PLA2002D, a Clariant Recife/PE pela doação do tensoativo Praepagen WB<sup>®</sup>, à Arkema pela doação dos modificadores de impacto e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Polímeros Biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Revista Química Nova**. São Paulo, v. 29, n.4, p. 811-816, 2006.
2. FECHINE, G. J. M. A Era dos Polímeros Biodegradáveis. **Plástico Moderno**. n. 423, 2010.
3. PELLICANO, M. ; PACHEKOSKI W. ; AGNELLII J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex<sup>®</sup>. **Revista Polímeros**. São Carlos, vol.19 no.3, 2009.
4. PRADELLA, J. G. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Relatório Técnico nº 84 396-205. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial- LBI/CTPP. São Paulo ,2006.
5. CHO, J. W., PAUL, D. R. "Nylon 6 nanocomposites by melt compounding". **Polymer**, n.42, p.1083 – 1094, 2001.
6. BELARD L., DOLE P., AVÉROUS L. Current progress on biodegradable materials, based on plasticized starch . **Australian Journal of Chemistry**, Vol. 58, N°6, pp. 457–460, 2005.

7. PEZZIN A. P. T., ZAVAGLIA C. A. C. E.A. R. D. ELIANA. Estudo da Degradação *In Vitro* de Blendas de Poli(*p*-dioxanona)/Poli(l-Ácido Lático) (PPD/PLLA) Preparadas por Evaporação de Solvente. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol.12 no.4 , São Carlos Oct./Dec. 2002.
8. ZHANG, J. F.; SUN, X. Poly(lactic acid)-based bioplastics. In: Smith, R. Biodegradable Polymers for Industrial Application. Cambridge: **Woodhead Publishing**, 2005. p.251-288
9. BALAKRISHNAN, H.; HASSAN, A.; WAHIT, M. U.; YUSSUF, A. A. RAZAK, S. B. A. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. **Materials & Design**. Malasia, v.31, n.7, p.3289-3298, Agosto 2010.
10. CHEN, L. J.; WANG, M. Production and evaluation of biodegradable composites based on PHB-PHV copolymer. **Biomaterials**. v. 23, n. 13, 2002
11. FUKUSHIMA, K.; TABUANI, D.; CAMINO, G. Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite. **Materials Science and Engineering: C**. v. 29 n. 4, 2009.
12. BRITO, G. “**Tenacificação do biopolímero poli (ácido láctico) com adição de modificadores de impacto e de argila**”. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de Campina grande, UFCG/ PB, Campina Grande.

## INFLUENCE OF THE DEVELOPMENT ORGANOCLAY BIONANOCOMPOSITES OF PLA

### ABSTRACT

Until recently, it became important to develop more durable plastics to meet market needs, which have wide range of applications. But these materials which are derived from non-renewable source cause environmental impact due to the large amount of residue they produce. The aim of this paper is to present the production process of bionanocompositos using organoclay treated with the ionic surfactant Praepagen WB® in the polymer matrix of biodegradable PLA - Poly (lactic acid), to obtain the best properties and expand its applications. The techniques of X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FTIR) showed that the organophilization process was efficient. The mechanical properties were modified, and impact strength showed considerable gain when the PLA was blended with a copolymer and organoclay

Key-words: Bionanocomposites, Poly (lactic acid), nanocomposites, organoclay.