

## OBTENÇÃO DE MEMBRANAS A PARTIR DE BIONANOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)/ARGILA ORGANOFÍLICA

D. D. S. Morais<sup>(1)\*</sup>, R. Barbosa<sup>(2)</sup>, K. M. de Medeiros<sup>(1)</sup>, D. C. França<sup>(1)</sup>, E. M. Araújo<sup>(1)</sup>, T. J. A. Mélo<sup>(1)</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Materiais/UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58.429-900, Campina Grande/PB.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Piauí, Campus Universitário Ministro Petrônio Portella, Teresina/PI.

\*dayannediniz@hotmail.com.br

### RESUMO

*Os polímeros convencionais, tais como polietileno e polipropileno apresentam longo tempo de degradação, e quando descartados indevidamente, permanecem por muitos anos no meio ambiente até sua total eliminação. A substituição desses polímeros por polímeros biodegradáveis é de grande interesse, no entanto, ainda representa um desafio no que se refere ao processamento, custo e desempenho. O desenvolvimento de materiais nanoreforçados usados para preparação dos nanocompósitos, já provou ser uma maneira eficaz para solução de tais problemas. Neste trabalho, uma argila bentonita foi modificada quimicamente (organofílica), e intercalada por fusão em uma matriz de Poli(ácido láctico) – PLA, no teores de 1 e 3% em massa de argila. Após isso, foram produzidas membranas através da técnica de evaporação de solvente. Por DRX, foi observada a possível formação de estruturas esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas nas membranas. A morfologia das membranas foi observada por MEV e, verificou-se que a argila favoreceu a porosidade das membranas.*

Palavras-chave: membranas, bionanocompósitos, argila organofílica, polímeros biodegradáveis.

### INTRODUÇÃO

O Poli(ácido láctico) - PLA é um poliéster alifático biodegradável e biocompatível, de alto módulo e com propriedades comparáveis aos polímeros aos polímeros convencionais. Sua produção pode ser a partir de fontes renováveis, tais como: milho, trigo, beterraba. É amplamente utilizado para fins médicos como suturas, implante oral, microesferas de liberação de drogas, assim como também no setor de embalagens, artigos moldados por injeção<sup>(1, 2)</sup>.

Nos últimos anos tem havido um interesse crescente, em nível mundial, em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental. Entretanto, ainda se têm pouco estudo sobre as aplicações desses polímeros, tais como o poli(ácido láctico) em membranas industriais. Sendo necessário um esforço para o desenvolvimento do potencial das membranas de poli(ácido láctico), assim como a combinação destas com várias tecnologias, tais como os bionanocompósitos<sup>(3)</sup>.

As membranas obtidas a partir de nanocompósitos poliméricos ou de bionanocompósitos (nanocompósitos de matriz polimérica biodegradável) são estruturalmente modificadas de modo que as nanopartículas atuem criando caminhos preferenciais para a permeação seletiva e como barreira para a permeação indesejada, visando com isso melhorar a performance na separação. O fato dessas membranas melhorarem o seu desempenho quando nanopartículas inorgânicas são adicionadas ao polímero indica que estas partículas modificam as propriedades de transporte sem comprometerem a seletividade<sup>(4)</sup>.

Este estudo tem como objetivo a obtenção de membranas planas, densas e simétricas a partir de bionanocompósitos de poli(ácido láctico) com argila organofílica, assim como também estudar a morfologia, grau de dispersão e influência da argila nas membranas produzidas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

O polímero utilizado como matriz foi o Poli(ácido láctico) - PLA (PLA2002D-NatureWorks<sup>®</sup>), adquirido pela Cargill,  $M_w = 235$  kg/mol, IF= 5-7 g/10min (210°C/2,16Kg). A argila bentonítica Bragel- PA, CTC = 90 meq/100g, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN)/BR e, o sal quaternário de amônio Arquad<sup>®</sup>, fornecido pela Akzo Nobel. O Tetrahidrofurano PA ACS - (THF), fornecido pela Vetec, foi utilizado como solvente para a preparação das membranas.

### Preparação dos bionanocompósitos e das membranas

A argila foi organofilizada segundo estudos já desenvolvidos anteriormente <sup>(5,6)</sup>. Os bionanocompósitos contendo 1 e 3% em peso de argila organofílica (OMMT) foram preparados pelo método de intercalação por fusão, usando um homogeneizador modelo MH-50H. Inicialmente, o polímero foi seco a 80°C por 5 horas em uma estufa a vácuo. Após o processamento o PLA puro e seus bionanocompósitos foram triturado em forma de pellets.

As membranas foram preparadas a partir da dissolução do PLA e seus bionanocompósitos em 15% em peso de solução de tetrahidrofurano - THF, sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. A solução foi vertida e espalhada com um bastão de vidro em uma placa de vidro de 400 cm<sup>2</sup>, a placa contendo o filme polimérico foi deixada para evaporar o solvente em um recipiente fechado.

### Caracterizações

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação K $\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2 $\theta$  de 2° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min. A argila foi caracterizada na forma de pó (D= 74  $\mu$ m) e, as membranas sob a sua forma original de obtenção.

As membranas foram analisadas por MEV em equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu, pertencente à UFCG. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido para evitar a deformação plástica. As superfícies das amostras foram revestidas com ouro (sputtering – Metalizador Shimadzu –IC-50, utilizando uma corrente de 4 mA por um período de 3 minutos).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Difração de Raios-X - DRX

A Figura 1 ilustra os difratogramas da argila bentonítica sem modificação (MMT), argila organofílica (OMMT) e, das membranas de PLA puro e com teores de 1 e 3% de OMMT.

Observa-se para a argila MMT o espaçamento basal na reflexão  $d_{001}$  de 13,30 Å, característico do grupo da esmectíticas presente na bentonita, calculado segundo

a Lei de Bragg. A argila OMMT apresenta espaçamento basal na reflexão  $d_{001}$  de 20,72 Å, evidenciando a organofilização através da intercalação das espécies orgânicas dentro das camadas de silicato, com o deslocamento do ângulo  $2\theta$  para ângulos menores, o que promoveu conseqüentemente, a expansão do espaçamento basal  $d_{001}$  da argila MMT. O aumento no espaçamento da argila organofílica pode ser atribuído ao comprimento das cadeias alquílicas do sal quaternário de amônio e da densidade de empacotamento, além do arranjo conformacional da molécula do sal entre as camadas da argila<sup>(7)</sup>.

Verifica-se para todas as membranas de PLA a presença de dois picos intensos em aproximadamente  $2\theta = 16,8^\circ$  e  $19^\circ$  referentes provavelmente as fases das estruturas cristalinas  $\alpha$  pseudo-ortorrômbica e/ou  $\beta$  ortorrômbica, que pode ter sido provocada pelo processo de preparo das membranas, ou seja, devido ao tipo de processamento aplicado a este polímero<sup>(8,9,10)</sup>. Com relação à estrutura das membranas obtidas a partir dos bionanocompósitos de PLA com teores de 1 e 3% de argila OMMT, percebe-se que o processo de preparação das membranas favoreceu possivelmente a formação de estruturas esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas.

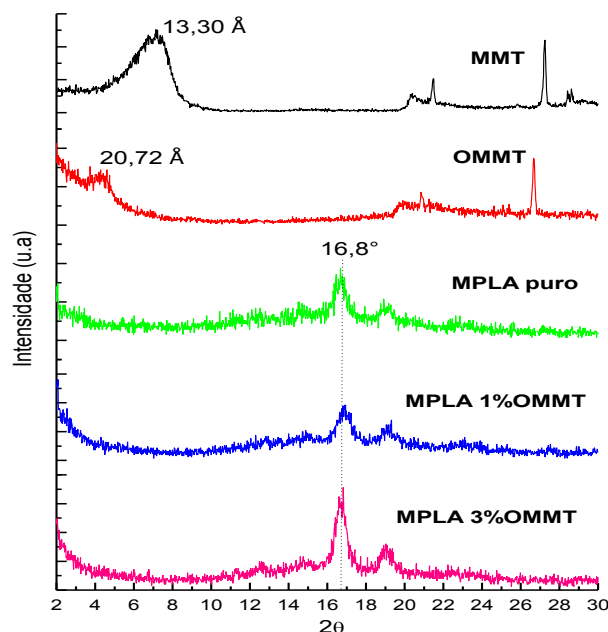


Figura 1. Difratogramas das argilas MMT, OMMT e das membranas de PLA puro de PLA puro e com teores de 1 e 3% de OMMT.

## Microscopia eletrônica de varredura – MEV

### *Superfície de Topo*

As fotomicrografias da superfície de topo das membranas obtidas a partir do PLA puro e das membranas dos bionanocompósitos de PLA com teores de 1 e 3% de argila OMMT estão apresentadas nas Figuras 2 e 3.

Percebe-se que a membrana de PLA puro apresenta uma superfície densa com uma rugosidade aparente, sendo perceptível a presença de algumas partículas brancas que se deve possivelmente à dissolução incompleta do polímero durante o preparo da membrana.

Observando a Figura 2, verifica-se que a adição da argila OMMT nas membranas de bionanocompósitos de PLA, alterou significativamente a morfologia da superfície de topo das mesmas, conduzindo a formação de uma superfície bastante porosa, com poros uniformemente distribuídos. Verifica-se a tendência ao aumento no tamanho de poros com o aumento do teor de argila OMMT nas membranas.

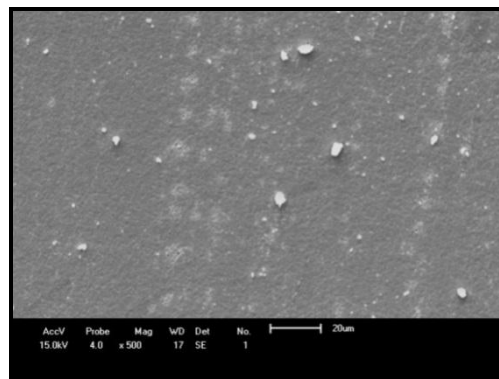
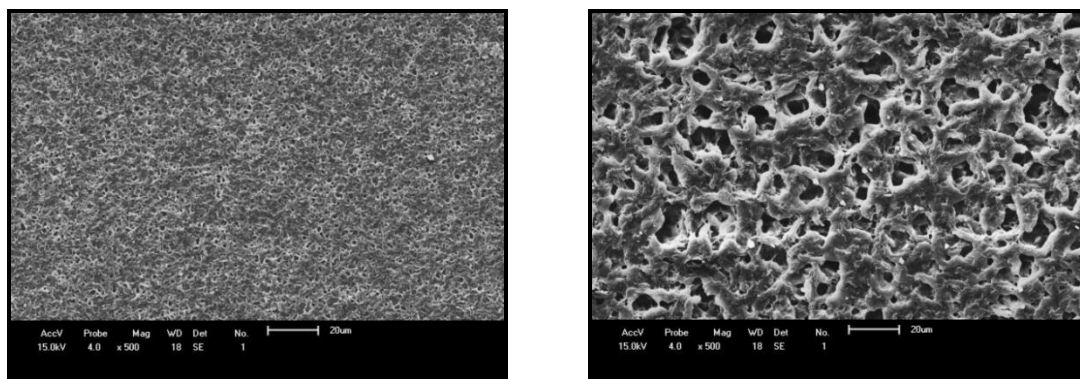


Figura 2. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo da membrana de PLA puro.



(a)

(b)

Figura 3. Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície de topo das membranas de PLA: (a) 1% de OMMT e (b) 3% de OMMT.

### *Secção transversal*

Nas Figuras 4 e 5 estão apresentadas as fotomicrografias da secção transversal das membranas obtidas a partir do PLA puro e de seus bionanocompósitos com teores de 1 e 3% de OMMT.

É possível observar para as membranas de PLA puro uma morfologia aparentemente densa e simétrica ao longo de toda a secção transversal, com a presença de alguns poros aleatoriamente distribuídos.

Em geral, nota-se que o aumento no teor de argila nas membranas de PLA, Figura 5, favorece a porosidade destas, tornando possível observar poros e macroporos não definidos por toda a secção transversal das membranas. No entanto, a adição de 3% da argila OMMT, Figura 5b, promoveu um aumento no tamanho dos poros dos macrovazios nesta membrana que quase conduziu a delaminação do filme.

Segundo Habert et al.<sup>(11)</sup>, a obtenção de diferentes morfologias em membranas é causada devido à competição de fenômenos como a gelificação ou a formação de regiões cristalinas, promovidos por interações físico-químicas entre as cadeias poliméricas. E quando se utilizam polímeros semicristalinos para a síntese de membranas, existe a possibilidade de ocorrer outro tipo de transição no sistema que seria a cristalização do polímero. Esta transição não depende somente das condições termodinâmicas do sistema, mas também da cinética, uma vez que as moléculas de polímero necessitam de certo tempo para se ordenar, devido ao fenômeno de relaxação das cadeias poliméricas. Sendo possível com isso se obter membranas com diferentes morfologias.

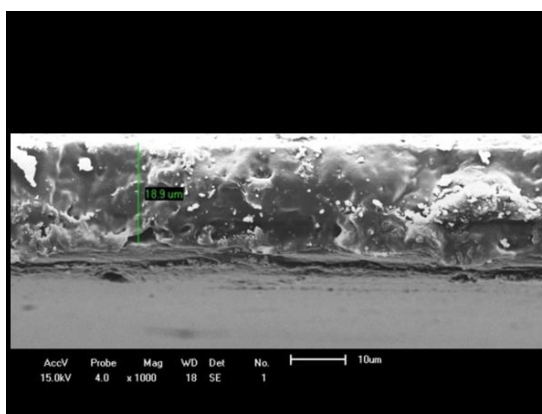


Figura 4. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal da membrana de PLA puro.

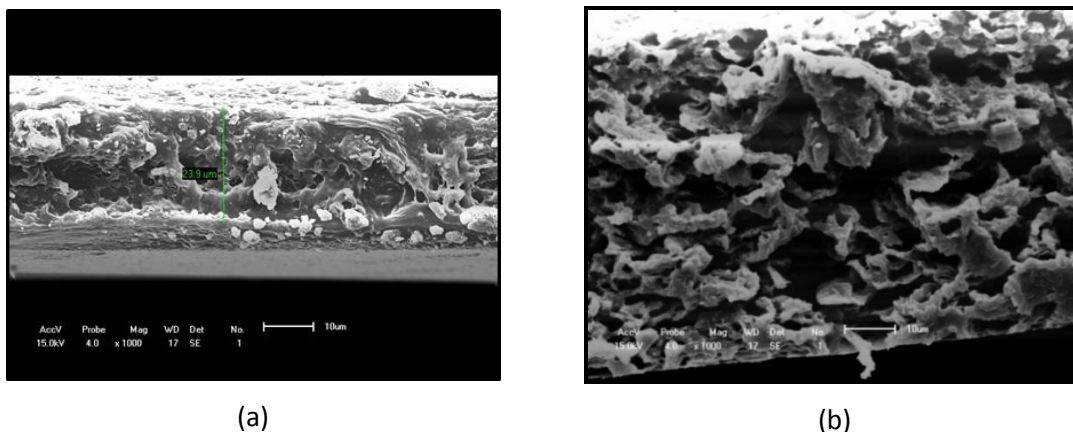


Figura 5. Fotomicrografias obtidas por MEV da secção transversal das membranas de PLA: (a) 1% de OMMT e (b) 3% de OMMT.

## CONCLUSÕES

Membranas foram obtidas a partir de bionanocompósitos com 1 e 3% em massa de argila organofílica (OMMT) através da técnica de evaporação do solvente. Com base nos resultados obtidos foi possível verificar a partir dos difratogramas a modificação na estrutura da argila, ou seja, a organofilização da argila bentonítica por meio da expansão do espaçamento basal  $d_{001}$  e, possivelmente a formação de estruturas esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas nas membranas de PLA. Por MEV observou-se uma superfície de topo densa nas membranas de PLA puro. Já para as membranas obtidas a partir dos bionanocompósitos de PLA, apresentaram uma superfície bastante porosa. Em geral, a adição de argila no PLA favoreceu a porosidade na secção transversal nas membranas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Bentonit União Nordeste (BUN), a Akzo Nobel, ao LabMat (Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG), ao MCT/CNPq, à CAPES/PROCAD-NF e ao PRH-25/ANP, pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- (1) AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science. Part C - Polymer Reviews*, v.C44, n.3, p.231–274, 2004.

- (2) RUDNICK, E. Compostable Polymer Materials. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2008. 208p.
- (3) AURAS, R.; ALMENAR, E. Permeation, sorption, and diffusion. In: AURAS, R.; LIM, L. -T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. (Ed.). Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. p. 155-179.
- (4) JADAV, G. L.; SINGH, P. S. Synthesis of novel silica-polyamide nanocomposite membrane with enhanced properties. Journal of Membrane Science, v.328 p.257–267, 2009.
- (5) VALENZUELA-DÍAZ, F.R. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. 1994. 256p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- (6) BARBOSA, R. Estudo da modificação de Argilas Bentoníticas para Aplicação em Nanocompósitos de Polietileno. 2009. 157p. Tese (doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande/CG, Paraíba.
- (7) YUI, T.; YOSHIDA, H.; TACHIBANA, H.; TRYK, D. A.; INOUE, H. Intercalation of Polyfluorinated Surfactants into Clay Minerals and the Characterization of the Hybrid Compounds. Langmuir, v.18, p.891–896, 2002.
- (8) SINHA RAY, S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. Progress in Materials Science, v.50, n.8, p.962-1079, 2005.
- (9) CARRASCO, F.; PAGÈS, P.; GÁMEZ-PÉREZ, J.; SANTANA, O. O.; MASPOCH, M. L. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. Polymer Degradation and Stability, v.95, p.116-125, 2010.
- (10) BRITO, G. F. Tenacificação do biopolímero poli(ácido láctico) com adição de modificadores de impacto e de argila. 2011. 78f. Dissertação (Mestrado e Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.
- (11) HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NÓBREGA, R. Processos e Separação por Membranas, Rio de Janeiro: e-papers, 2006. 180p.

## OBTAINING MEMBRANES FROM BIONANOCOMPÓSITOS OF POLY(LACTIC ACID) / ORGANOCCLAY

D. D. S. Morais<sup>(1)\*</sup>, R. Barbosa<sup>(2)</sup>, K. M. de Medeiros<sup>(1)</sup>, E. M. Araújo<sup>(1)</sup>, T. J. A. Mélo<sup>(1)</sup>.

<sup>1</sup>Department of Materials Engineering/UFCG - Av. Aprígio Veloso, 882, Campina Grande, 58109-970, Brazil, phone/fax: (55 083) 3310-1178

<sup>2</sup>Federal University of Piauí – UFPI – Technology Center – Campus University Minister Petrônio Portela, Iningá, Teresina – PI, Brazil.

\*dayannediniz@hotmail.com.br



## ABSTRACT

*Conventional polymers such as polyethylene and polypropylene have long degradation time, and when improperly discarded, they remain for many years in the environment until its total elimination. The replacement of these polymers with biodegradable polymers is of great interest, however, is still a challenge with regard to processing, cost and performance. Materials development nanoreinforced used for preparation of nanocomposites has proven to be an effective way to solve such problems. In this work. it was chemically modified bentonite clay (organoclay) intercalated by melting in a poly(lactic acid) matrix at levels 1 and 3 wt% of organoclay. After that, membranes were produced by the solvent evaporation technique. From the XRD results, it was verified the possible formation of exfoliated/partially exfoliated structures in the membranes. The morphology of the membrane was observed by SEM and it was verified that the clay favored the formation of porous membranes.*

Keywords: membranes, bionanocomposites, organoclay, biodegradable polymers.