

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ARGILAS ORGANOFILICAS E SÓDICA NAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ BIODEGRADÁVEL

E. Baroni; D. Morais; T. S. Valera

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola
Politécnica – Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes 2463,
CEP 05508-900, São Paulo, SP – Brasil.
eder.baroni@yahoo.com.br / eder.baroni@usp.br

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sobre nanocompósitos formados pelo polímero biodegradável PLA e diferentes argilas: a Cloisite Sódica, uma argila esmectítica sódica natural, e as Cloisite 2A, Cloisite 30B e Cloisite 15A, que são argilas Cloisite Sódica tratadas com sal quaternário de amônio. Os nanocompósitos apresentam 5% em massa de argila, e foram preparados via extrusão, em extrusora dupla rosca. Corpos de prova para testes mecânicos foram moldados por injeção. As propriedades mecânicas avaliadas foram resistência à tração (ASTM D638) e ao Impacto Izod sem entalhe (ASTM D256). Dentre os nanocompósitos estudados, os que apresentaram a melhor combinação entre as propriedades de resistência ao impacto e à tração foram os obtidos com a adição de argila Cloisite 30B e Cloisite sódica. O compósito com Cloisite 30B apresentou aumento nos valores de módulo de elasticidade de cerca de 23%, acompanhado por perdas de 13% em resistência ao impacto e de 25% em resistência à tração. O compósito com Cloisite sódica apresentou aumento nos valores de resistência ao impacto de 14%, e redução nos valores de resistência à tração de 9%, acompanhado por pequena variação no módulo de elasticidade, aumento de cerca de 2%, quando comparado aos valores obtidos para o PLA puro.

Palavras-chave: nanoargilas, nanocompósitos, biodegradável, propriedades mecânicas.

INTRODUÇÃO

Um nanocompósito difere de um compósito tradicional pelo fato da fase dispersa possuir, pelo menos, uma de suas dimensões na escala nanométrica ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$), pela quantidade de carga adicionada ser muito inferior à utilizada em compósitos tradicionais, e pelo efetivo ganho em propriedades⁽¹⁾⁽²⁾. Nanocompósitos de argila em matriz polimérica apresentam ganhos de propriedades como: resistência mecânica, térmica e à luz ultravioleta (UV), alta impermeabilidade a gases, baixa expansibilidade e flexibilidade de processamento⁽¹⁾.

A preocupação com o impacto ambiental que o descarte pode causar já é uma preocupação do governo brasileiro. Dentre as soluções propostas para o gerenciamento dos problemas causados pelos materiais poliméricos encontra-se a reciclagem e o uso de polímeros biodegradáveis. Destaca-se que atualmente os usos de polímeros biodegradáveis vêm se tornando uma alternativa bastante interessante, atraindo tanto o interesse da comunidade científica, quanto da indústria, verificado pelo crescimento do mercado, de 20 a 30%. Neste contexto o PLA e seus compósitos desempenham um papel predominante⁽³⁾.

O PLA (Poli(ácido láctico)) apresentam maior taxa de biodegradação na presença de argilas⁽³⁾. Estudos mostram que nanocompósitos com biopolímeros também apresentam melhorias nas propriedades mecânicas da fase matriz, resultado das interações sinérgicas entre a elevada área de superfície das partículas de argila e o polímero⁽¹⁾⁽⁴⁾. A *intercalação* entre polímero e argila no estado fundido corresponde à inserção de moléculas da fase polimérica na estrutura do silicato, alternando camadas de argila e polímero. Nanocompósitos com estrutura predominantemente esfoliada apresentam lamelas individuais de argila randomicamente espalhadas ao longo da matriz polimérica⁽¹⁾⁽⁵⁾. Uma das formas de melhorar o processo de intercalação e/ou esfoliação é, primeiramente, submeter as argilas ao processo de organofilização, que consiste em trocar os cátions interlamelares da argila, normalmente sódio, por cátions orgânicos, como os sais quaternários de

amônio. A argila que antes era hidrofílica torna-se organofílica, melhorando as interações com a matriz polimérica ⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

Após tornar as argilas organofílicas, os nanocompósitos podem ser preparados pelo processo de *intercalação por fusão*⁽¹⁾⁽⁹⁾, que corresponde a adição direta de argila no polímero fundido, por exemplo, pelo processo de extrusão, em extrusora dupla rosca. Essa técnica apresenta bons resultados de dispersão das argilas na matriz polimérica, o que é desejado, mas por outro lado, pode contribuir para diminuição do massa molar média do polímero⁽¹⁰⁾, devido a possíveis reações de degradação do polímero durante o processo de conformação do compósito⁽¹¹⁾⁽¹⁰⁾. Conseqüentemente, haverá alterações no grau de cristalinidade do polímero, o que pode tornar o material mais rígido ou tenaz, favorecendo aumento ou diminuição do módulo de elasticidade⁽¹²⁾⁽¹³⁾ e resistência ao impacto⁽¹⁴⁾.

Ren e colaboradores⁽¹⁵⁾ mostraram, através de análises térmicas, de difração de raios-X (DRX) e por observações em microscópio eletrônico de transmissão (MET), que há presença de estrutura intercalada para o sistema PLA/argilas OMMT (argila montmorillonita organofílica) na concentração de 5% em massa de argila. Pluta e colaboradores⁽⁴⁾ obtiveram resultados semelhantes ao estudarem a estrutura e algumas propriedades físicas do nanocompósito PLA/Na⁺ montmorillonita (argila sódica).

O presente trabalho tem por objetivo estudar a influência da adição de argilas montmorillonita natural, sódica e tratada com sais quaternários de amônio, nas propriedades do PLA.

MATERIAIS E MÉTODOS

O Polímero Poli(ácido láctico), PLA, foi fornecido pela empresa Nature Works, grade 3251.

As argilas utilizadas são argilas do grupo esmectita (montmorillonita) e possuem nomes comerciais: Cloisite Na⁺, Cloisite 15A, Cloisite 20A e Cloisite 30B, fornecidas por Bentonit União Nordeste (BUN).

Os compósitos foram obtidos via extrusão em extrusora de dupla rosca Haake, modelo Rheomex PTW16, acoplada ao Reômetro de Torque – Polylab 900, com perfil de aquecimento T1= 170°C e T2=T3=T4= 180 °C e possuem 95% em massa de PLA e 5% em massa de argila. A Tabela 1 apresenta as composições estudadas, e a nomenclatura utilizada ao longo do texto.

Tabela 1. Composições estudadas.

Designação	Composição
P1	PLA Puro - não extrudado
P2	PLA Puro - extrusado
C1	PLA + Argila Cloisite15A
C2	PLA + Argila Cloisite 20A
C3	PLA + Argila Cloisite 30B
C4	PLA + Argila Cloisite Sódica

Amostras para teste de resistência ao impacto Izod e resistência a tração foram moldadas por injeção, utilizando-se a máquina injetora Demag Ergotech (diâmetro de rosca de 25 mm e L/D 20) com perfil de aquecimento T1= 160°C, T2= 165 °C, T3= 170°C e T4 (bico de injeção) = 180 °C.

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em máquina universal INSTRON 3369, seguindo a norma ASTM D638, corpo de prova tipo I, velocidade de 5 mm/min, à temperatura de 23°C, sem extensômetro, com 7 corpos de prova para cada composição.

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados na máquina Tinius Olsen, modelo Impact 892, seguindo a norma ASTM D256, método A, corpo de prova com dimensões 63,5 x 12,7 x 3,17 mm, sem entalhe, pêndulo de 2,0 J, à temperatura de 23 °C. Utilizaram-se sete corpos de prova para cada composição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de resistência à tração das amostras P1 (PLA não extrudado), P2 (PLA extrudado), C1(PLA/Cloisite 15A), C2(PLA/Cloisite 20A), C3(PLA/Cloisite 30B) e C4 (PLA/Cloisite Na⁺).

Tabela 2. Resultados obtidos em ensaios de Resistência à Tração.

Designação	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
P1	56,0 ± 1,0	2,5 ± 0,1	2,9 ± 0,1
P2 (padrão)	63,0 ± 5,0	3,3 ± 1,0	3,2 ± 0,1
C1	59,0 ± 2,0	2,5 ± 0,2	3,4 ± 0,1
C2	58,0 ± 1,0	2,2 ± 0,1	3,6 ± 0,1
C3	47,0 ± 1,0	1,7 ± 0,1	3,9 ± 0,2
C4	57,0 ± 1,0	3,8 ± 0,6	3,2 ± 0,1

Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que o PLA que passa pelo processo de extrusão (P2) apresenta módulo superior ao PLA não extrudado (P1). Esses resultados corroboram com Canevarollo⁽¹²⁾, que explica que a diminuição na massa molar de um polímero ocasiona aumento no grau de cristalinidade, o que, por sua vez, melhora as propriedades mecânicas de resistência à tração do material. A diminuição da massa molar média do polímero pode estar associada às reações de degradação térmica e mecânica que acontecem ao longo do processo de extrusão⁽¹¹⁾ e injeção.

Quanto às composições com argila, é possível verificar que C3 (PLA/Cloisite 30B) apresenta maior aumento no módulo de elasticidade (23%), quando comparado à P2 (PLA não extrudado). Com relação à resistência à tração, a amostra C1 (PLA/Cloisite 15A) apresentou maior redução nos valores de resistência à tração (6,5%). PEREZ e colaboradores⁽⁹⁾ obtiveram comportamento semelhante, ao estudarem compósitos de PLA com a argila Cloisite 30B, obtendo aumento nos valores de módulo de elasticidade e redução nos valores de resistência à tração, embora trabalhando com concentrações diferentes (0,5 e 2,5% em massa).

Considerando os valores de desvio padrão das composições e do padrão, é possível afirmar que não houve alteração significativa nos valores de resistência à tração para as composições C1 (PLA/Cloisite 15A), C2 (PLA/Cloisite 20A) e C4 (PLA/Cloisite Na⁺). A composição C2 (PLA/Cloisite 20A) foi quem apresentou melhor balanço de ganho no módulo de elasticidade (15%) e perda na resistência à tração (7,5%). Os resultados de resistência ao impacto Izod sem entalhe das amostras estudadas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos para ensaios de resistência ao impacto Izod, sem entalhe.

Designação	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
P1	204 ± 9
P2 (padrão)	218 ± 6
C1	154 ± 2
C2	154 ± 2
C3	188 ± 2
C4	248 ± 8

Os resultados de resistência ao impacto Izod e de resistência à tração estão de acordo com o reportado pela literatura para um material que apresenta baixa deformação⁽¹⁶⁾ como o PLA.

Dentre as composições estudadas, apenas a composição C4 (PLA/Cloisite Na⁺) apresentou aumento nos valores de resistência ao impacto, o que indica que nesta composição pode ter ocorrido uma dispersão homogênea e fina das partículas de argila na matriz de PLA⁽¹⁴⁾. Entretanto, na literatura há diversos trabalhos que relatam que a adição de cargas inorgânicas em matriz polimérica diminuem a resistência ao impacto⁽¹⁴⁾. Em contrapartida, observa-se um aumento nos valores de módulo de elasticidade, e esse comportamento corrobora com o observado para as composições C1(PLA/Cloisite 15A), C2(PLA/Cloisite 20A) e C3(PLA/Cloisite 30B).

É importante ressaltar que apesar da redução nos valores de resistência ao impacto das composições C1 (PLA/Cloisite 15A), C2 (PLA/Cloisite 20A) e C3 (PLA/Cloisite 30B), os valores obtidos podem, ainda, serem considerados elevados, quando comparados à polímeros de engenharia, como PTFE (160 J/m)⁽¹⁷⁾ e PA-6 (95 J/m)^{(18) (19)}.

A Figura 1 apresenta um gráfico que relaciona módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod, para melhor visualização do balanço de propriedades.

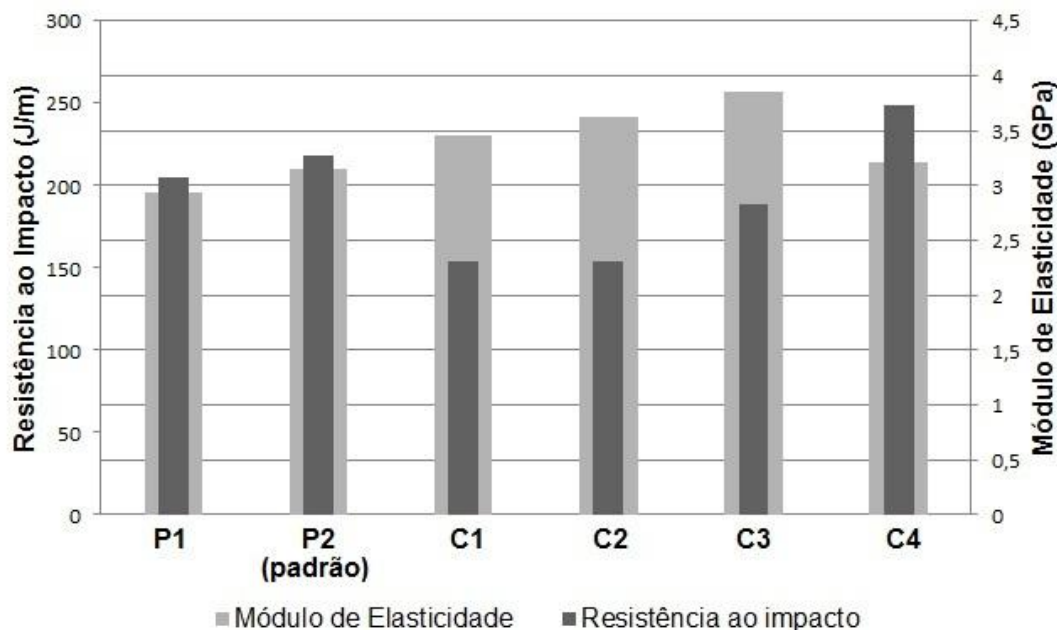


Figura 1. Balanço entre as propriedades de resistência ao impacto Izod e módulo de elasticidade.

Os resultados apresentados na Figura 1 indicam que a composição C4 (PLA/Cloisite Na⁺) apresentou o melhor balanço entre resistência ao impacto e módulo de elasticidade, com ganhos nos valores de resistência ao impacto de cerca de 14% e nos valores de módulo de elasticidade de cerca de 2%. A composição C3 (PLA/Cloisite 30B) apresentou aumento significativo nos valores de módulo de elasticidade (23%), entretanto é observada uma redução nos valores de resistência ao impacto (13%), quando comparados aos obtidos para o PLA.

CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos compósitos de PLA/argila, sódica e tratada com sais quaternários de amônio. Os resultados obtidos mostraram que a composição PLA/Cloisite Na⁺ (C4) apresentou o melhor balanço de propriedades, aumentando nos valores de resistência ao impacto Izod sem entalho (14%), associado a um pequeno aumento nos valores de módulo de elasticidade (2%) e uma redução nos valores de resistência à tração (9%), quando comparado

aos valores obtidos para o PLA. O aumento na resistência ao impacto indica que essa amostra possui uma dispersão fina da carga na fase matriz.

Dentre as argilas organofílicas estudadas, Cloisite 15A, Cloisite 20A e Cloisite 30B, a que apresentou melhores resultados na composição com PLA foi a Cloisite 30B, que promoveu aumento considerável nos valores de módulo de elasticidade (23%), com baixa perda de resistência ao impacto (13%).

Todas as argilas promoveram alterações significativas nas propriedades do polímero biodegradável PLA, evidenciando o potencial uso dessas cargas como reforço para o polímero em questão.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro e ao Tecnólogo em Polímeros Junio Luis Miranda Inácio, pelo auxílio nas análises.

REFERÊNCIAS

- (1) ANADÃO P.; WIEBECK H.; DÍAZ F. R. V. Panorama da Pesquisa Acadêmica Brasileira em Nanocompósitos Polímero/Argila e Tendências para o Futuro. *Polímeros*, v.21, n.5, p.443-452, 2011.
- (2) UTRACKI L. A. Polymeric Nanocomposites: Compounding and Performance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.8, n.4, 1582-1596, 2008.
- (3) NAMPOOTHIRI K. M.; NAIR N. R.; JOHN R. P. An overview of the recent development in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, v.101, n.22, p.8493-8501, 2010.
- (4) PLUTA M. et al. Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites and Microcomposites Prepared by Melt Blending: Structure and Some Physical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v.86, n.6, 2002. p.1497-1506.
- (5) BOUSMINA M. Study of Intercalation and Exfoliation Processes uin Polymer Nanocomposites. *Macromoleculares*, v.39, 4259-4263, 2006.

- (6) DA SILVA, P. R. S. C.; TAVARES M. I. B. Intercalação por Solução de Poliestireno de Alto Impacto em OMMT - Obtenção e Caracterização. *Polímeros*, vol.23, n.5, p. 644-648, 2013.
- (7) RAY S. S.; BOUSMINA M. Effect of Organic Modification on the Compatibilization Efficiency of Clay in an Immiscible Polymer Blend. *Macromolecular Rapid Communications*, v.26, n.20, 1639-1646, 2005.
- (8) RAY S. S.; BOUSMINA M. Morphology and Properties of Organoclay Modified Polycarbonate / Poly (methyl methacrylate) Blend. *Polymer Engineering and Science*, v.46, n.8, p.1121-1129, 2006.
- (9) PEREZ J. G. et al. Influence of Crystallinity on the Fracture Toughness of Poly(lactic acid)/Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Twin-Screw Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, v.120, n.2, 2011. p.896–905.
- (10) CARRASCO F. et al. Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition. *Chemical Engineering Journal*, v.178. p.451-460.
- (11) DE PAOLI M. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2009. p.44.
- (12) CANEVAROLLO S. S. *Ciência dos Polímeros*. 2ª ed. São Paulo: Artliber, 2006. p.209-210.
- (13) CALLISTER JR W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. p.391, 423.
- (14) RABELLO M. *Aditivação de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2007. p.173, 217.
- (15) REN J. et al. Studies on Morphologies and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone/Organic-Modified Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Composites*, v.29, n.10, p.1145-1150, 2008.
- (16) MARINCH S. *Processamento de Termoplásticos*. São Paulo: Artliber, 2013. p.64.
- (17) WIEBECK H.; HARADA J. *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicação*. São Paulo, Artliber, 2005. p.250.
- (18) MORAIS, D. ; MASSARO, N. ; VALERA, T. S. . Efeito da Adição de Argila Esmeclítica Sódica em Poliamida-6 Tenacificada. In: 57 Congresso Brasileiro

de Cerâmica, 2013, Natal. 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5 Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013. v. 1.

(19) VALERA, T. S. ; MORAIS, D. ; MASSARO, N. . Efeito do Método de Incorporação de Argila Esmeclítica Sódica na Poliamida-6 Tenacificada com Poli(vinil butiral). In: 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal. 57 Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5 Congresso Iberoamericano de Cerâmica, 2013.

INFLUENCE OF THE ADDITION OF SODIUM AND ORGANOPHILIC CLAYS IN THE PROPERTIES OF BIODEGRADABLE MATRIX NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

This paper presents a study on nanocomposites formed by biodegradable polymer PLA and different clays : the Sodium Cloisite a natural sodium smectite clay , and Cloisite 20 , Cloisite 30B and Cloisite 15A , which are Cloisite Sodium clays treated with quaternary ammonium salt . The nanocomposites exhibit 5% by weight of clay, and were prepared via extrusion in a twin screw extruder. Specimens for mechanical tests were injection molded . The mechanical properties evaluated were tensile strength (ASTM D638) and unnotched Izod Impact (ASTM D256) . Among the nanocomposites studied , those who had the best combination of the properties of impact resistance and tensile strength were obtained with the addition of Cloisite 30B clay and sodium Cloisite . The composite Cloisite 30B showed an increase in the values of modulus of elasticity of about 23 % accompanied by a 13% loss in impact resistance and 25 % in tensile strength. The composite with sodium Cloisite® (natural clay) showed an increase in the values of impact strength of 14 % , and reduced values of tensile strength of 9 % , accompanied by slight variation in modulus of elasticity increase of about 2 % , when compared to values obtained for the pure PLA.

Key-words: nanoclays, nanocomposites, biodegradable, mechanical properties.