

## Avaliação das Propriedades Mecânicas e Morfológicas de Bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila organofílica

J. D. Viana<sup>1\*</sup>, E. M. Araújo<sup>2</sup>; T. J. A. de Melo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC – Área de Materiais

Av. Orlando Gomes, 1845, CEP – 41650-010, Salvador

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – Campus I

Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba

(Recebido em 19/04/2011; revisado em 15/10/2011; aceito em 29/03/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Atualmente os polímeros biodegradáveis têm ocupado um lugar de destaque tendo em vista o seu potencial de aplicação bem como toda relação com o meio ambiente. O poli(ácido láctico) - PLA é um polímero bastante sensível a condições de processamento. Conseqüentemente, algumas modificações para o aumento de suas propriedades e melhoria nas condições de processamento tem sido propostas. Neste trabalho, foram preparados sistemas contendo PLA/PBAT e Argila bentonítica (OMMT) pela técnica de intercalação por fusão. Inicialmente, foi preparada uma blenda na proporção de 50%PLA/50%PBAT e após preparada a blenda foi adicionada a argila na concentração de 3% e 6%. Todas as misturas foram preparadas utilizando uma extrusora de rosca dupla com 30mm de diâmetro e L/D 30. Após a extrusão, foram confeccionadas corpos de prova usando a técnica de injeção. Os sistemas contendo PLA/PBAT/Argila (OMMT) foram caracterizados por difração de raios-X, posteriormente foi avaliada as propriedades mecânicas e por fim observada a morfologia por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados de DRX indicaram a formação de bionanocompósitos com estrutura intercalada com o aumento da distancia interplanar basal. As propriedades mecânicas apresentaram relação com o aumento da concentração de argila presente no sistema. Os resultados de MEV mostraram a morfologia característica de uma blenda imiscível, e ao mesmo tempo foi possível visualizar partículas de argilas dispersas na blenda PLA/PBAT.

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

### Abstract:

Nowadays, biodegradable polymers have occupied a prominent place due to their potential application as well as any relationship with the environment. Poly (lactic acid) - PLA is a very sensitive polymer processing conditions. Consequently, some modifications to the increase of their properties and improve processing conditions has been proposed. In this work, bionanocomposites had been developed using a blend contend PLA/PBAT and Brazilian clay in the concentration of 3% and 6%. The technique used to this development was melt intercalation. The blend was prepared contend 50%PLA/50%PBAT after preparation of the added blend the clay. All the mixtures were prepared using twin-screw extruder with a screw diameter of 30 mm and an L/D ratio of 30. After extrusion were prepared samples using injection molding. The obtained systems were characterized by X-ray diffraction (XRD), mechanical properties and Scanning electron microscopy (SEM) were evaluated. The XRD results have indicated that the PLA/PBAT/OMMT system has presented intercalated nanocomposite structure, with larger basal distances. The mechanical properties showed that relation with the concentration the clay present in the system. The SEM result showed typical morphology the blend immiscible and was possible saw clays particules dispersed in the blend PLA/PBAT.

**Keywords:** PLA; blends; nanocomposites.

### 1. Introdução

Nos últimos 50 anos os polímeros derivados do petróleo têm sido largamente utilizados. Este fato deve-se a sua versatilidade, propriedades mecânicas e custo relativamente baixo. Porém, sua extensa aplicação causa impacto ambiental,

devido à grande quantidade de resíduos lançados ao meio ambiente principalmente de embalagens descartáveis [1].

Diversos materiais têm sido pesquisado na tentativa de buscar soluções ambientalmente favoráveis. Como alternativa para redução do impacto ambiental surge uma nova classe de materiais, os biopolímeros. A esta nova classe se incluem os

\*Email: [josiane.viana@hotmail.com](mailto:josiane.viana@hotmail.com) (J. D. Viana)

“materiais biodegradáveis ou ecologicamente corretos”, que a cada dia tem despertado mais um número significativo de pesquisas devido ao grande interesse ambiental e a possível escassez dos recursos fósseis [2].

Dentre os polímeros biodegradáveis os poliésteres representam uma ampla família que apresenta na sua estrutura a ligação éster hidrolisável. O poli(ácido láctico) - PLA ou polilactato são termos usados para indicar um poliéster alifático biodegradável [3]. A diferença na terminologia indica simplesmente o método de síntese para a produção do polímero ácido láctico. Este pode ser originado a partir da esterificação do ácido láctico produzido na fermentação de microorganismos, como por exemplo: *Lactobacillus*, *Pediococci*. O PLA é considerado um termoplástico de elevada resistência mecânica e alto módulo de elasticidade, podendo ser processado em equipamentos convencionais [4].

Os poliésteres aromáticos são formados pela reação de policondensação de ácidos dicarboxílicos aromáticos com diol alifático. O anel aromático proporciona ao polímero uma excelente resistência à hidrólise e a agentes químicos, dificultando o mecanismo de biodegradação. Comercialmente, os poliésteres são obtidos pela modificação do PBT com o ácidos dicarboxílicos a exemplo do copoliéster poli(butileno adipato co-tereftálico) - PBAT comercializado pela Basf e conhecido como Ecoflex® [5].

O desenvolvimento de blendas poliméricas associado ao estudo da nanotecnologia surge como uma das possíveis soluções a serem adotadas nas diferentes áreas tecnológicas para melhoria das propriedades mecânicas, de barreira, inflamabilidade, térmicas, elétricas e cosméticas [6]. Já o aumento nas propriedades dos nanocompósitos de resistência à tração, compressão, fratura e o aumento do módulo de Young podem ser atribuídos à dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila [7].

Esta pesquisa tem como objetivo produzir bionanocompósitos de PLA/PBAT/Argila organofílica por meio da técnica de intercalação por fusão e avaliar as propriedades mecânicas.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Foi utilizada a argila Brasgel PA, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande-PB. Para tornar a argila organofílica e, portanto, compatível com o polímero, foi utilizado o sal quaternário de amônio do tipo Praepagen WB (Cloreto de estearil dimecetil amônio), fornecido pela Clariant/PE. Como matrizes poliméricas foram utilizados dois polímeros: i) o Poli(ácido láctico) – PLA, fornecido pela Cargill-Dow, conhecido comercialmente como Nature Works e do tipo

2002D; ii) o Poli(butileno adipato co-tereftálico) – PBAT, poliéster biodegradável fornecido pela BASF, conhecido comercialmente como ECOFLEX® F BX 7011.

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Obtenção da argila bentonita organofílica

Inicialmente foram preparadas dispersões contendo água destilada e 32g de argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila, a agitação foi mantida por 20min. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo água destilada e o sal quaternário de amônio Praepagen. A agitação foi mantida por mais 20min. Feito isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 2000mL de água destilada, empregando-se Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60 °C ± 5°C, por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de um almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT n° 200 ( $\phi = 0,074\text{mm}$ ). A argila, após este procedimento, torna-se organofílica (OMMT), podendo então ser adicionada à matriz polimérica de PLA/PBAT.

#### 2.2.2. Preparação dos Sistemas PLA/PBAT/Argila (OMMT)

Antes do processamento o PLA, PBAT e a argila foram secos a uma temperatura de 50°C durante 4h. Após secagem foi preparada uma blenda contendo 50% PLA e 50% PBAT. Para a preparação da blenda foi utilizada uma extrusora de rosca dupla Imacom com 30mm de diâmetro e L/D 30 com 11 zonas de temperatura controladas de forma independente. Após a preparação da blenda foi adicionado 3 e 6% de argila em peso e novamente processado na extrusora.

#### 2.2.3. Preparação dos Corpos de Prova

Inicialmente as blendas contendo 3 e 6% foi seca durante 4h a 50°C. Posteriormente, os corpos de prova foram confeccionados pelo processo de moldagem por injeção nas dimensões de corpos de prova para ensaios de resistência a tração/flexão e resistência a impacto Izod conforme as normas ISO 527 e ISO 180. Foi utilizada uma injetora da marca ROMI, modelo PRIMAX 120, com força de fechamento de 100 toneladas. Foram injetados corpos de prova de PLA seco e do PLA sem secagem.

#### 2.2.4. Caracterização dos Sistemas PLA/PBAT/ Argila (OMMT)

##### 2.2.4.1. Difração de Raios – X (DRX)

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40kV, corrente de 30mA, varredura  $2\theta$  entre 2 a 12° e velocidade de varredura de 2°/min. A difração de raios-X foi utilizada para determinar a distância interplanar basal (d), por meio da equação de Bragg e, conseqüentemente, a ocorrência de intercalação/esfoliação das camadas da argila após incorporação as blendas PLA/PBAT, ou seja, o tipo de bionanocompósito formado.

#### 2.2.4.2. Ensaios de Resistência a Tração/Flexão

Os ensaios de tração/flexão foram realizados segundo norma ISO 527 a uma temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 2$  e umidade relativa de  $55\% \pm 5$ . Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio universal EMIC, modelo DL200 em uma velocidade constante de 10 mm/min.

#### 2.2.4.3. Ensaios de Resistência ao Impacto Izod, com entalhe

Os ensaios de resistência ao Impacto Izod, com entalhe foram realizados seguindo a norma ISO 180, em uma máquina de Impacto EMIC. Os entalhes dos corpos de prova foram realizados através de uma entalhadeira da TMI modelo 22-05.

#### 2.2.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em equipamento Shimadzu Modelo SSX-550 do CTGás/Natal, RN, operando em diferentes condições que podem ser observadas nas imagens capturadas. As amostras de corpos de prova injetados foram submetidas à fratura frágil em nitrogênio líquido e analisada a superfície de fratura.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Análise de DRX para os sistemas PLA/PBAT/Argila (OMMT)

A Figura 1 apresenta os resultados de DRX obtidos para a argila (OMMT) pura e para os sistemas PLA/PBAT/Argila (OMMT) nos teores de 3% e 6% de argila.

Com base nos difratogramas apresentados na Figura 1, observa-se que as blendas contendo 3% e 6% de argila apresentaram uma expansão da distância interplanar basal quando comparadas a argila (OMMT) pura. Os maiores valores de  $d_{001} = 41,86$  para a blenda contendo 6% de argila. Este aumento nos valores da distância interplanar basal para a blenda contendo 6% de argila possivelmente correspondem a intercalação de um número maior de moléculas de PLA/PBAT.

Ainda, com base nos difratogramas apresentados observou-se a presença de dois ombros, provavelmente às distâncias basais  $d_{002}$  e  $d_{003}$ , respectivamente, indicando

possivelmente que uma pequena parte das camadas da argila foi intercalada pelas moléculas do polímero.

Em cristalografia de raios-X não é necessário considerar a reflexão do plano (002) como segunda ordem de (001), uma vez que os planos (002) do retículo são univocamente identificados tal como qualquer outro plano (hkl). Contudo, é comum encontrarem-se referências à reflexão dos planos (002) e (003), como sendo, respectivamente, segunda e terceira ordens do plano (001) [8].

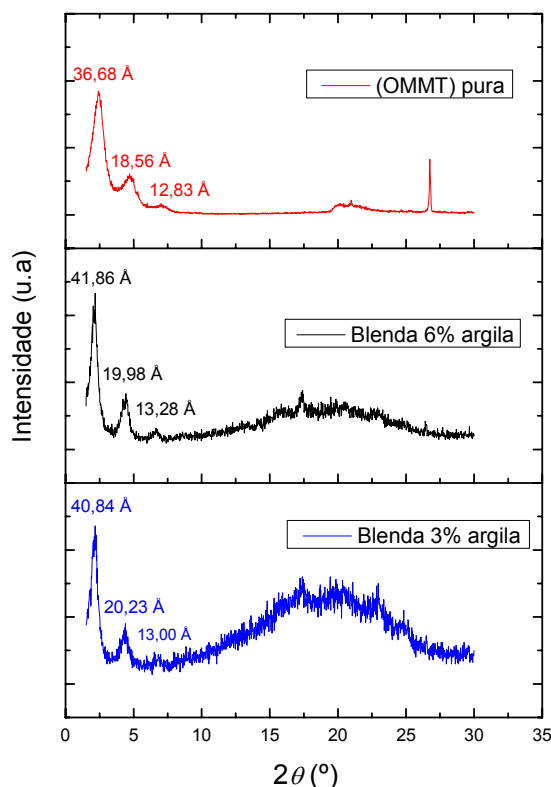


Figura 1. Difratogramas da argila (OMMT) pura e das blendas PLA/PBAT contendo 3% e 6% de argila

#### 3.2. Caracterização Mecânica Tração/Flexão e Resistência ao Impacto

Na Tabela 1 estão apresentados os valores obtidos para as propriedades mecânicas de tensão no escoamento, módulo de elasticidade sob tração e sob flexão para a blenda (PLA/PBAT) e para as blendas PLA/PBAT contendo 3% e 6% de argila. Para melhor visualização, os dados da Tabela 1 foram dispostos na forma de gráficos conforme podem ser observados nas Figuras 2 e 3.

Tabela 1. Valores de propriedades mecânicas para a blenda (PLA/PBAT) e para as blendas PLA/PBAT contendo 3% e 6% de argila

Composição da Blenda	Tensão no Escoamento (MPa)	Mód. Elástico sob Flexão (MPa)	Mód. Elástico sob Tração (MPa)
1 - Blenda Pura	4,0 ± 1,0	1248 ± 52,5	1048 ± 97,5
2 - Blenda + 3% arg	15,5 ± 1,4	1222 ± 37,2	1039 ± 43,4
3 - Blenda + 6% arg	15,1 ± 0,3	1263 ± 15,0	1038 ± 32,0

A Figura 2 apresenta os valores de tensão no escoamento para a blenda pura PLA/PBAT e para os bionanocompósitos contendo 3% e 6% de argila.

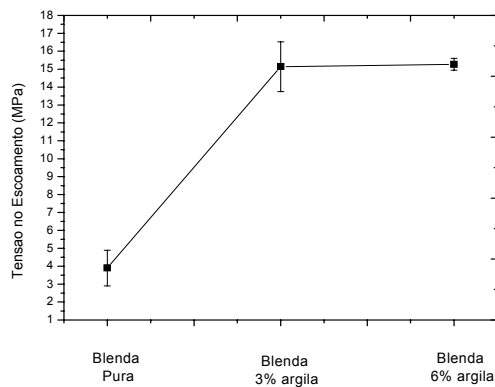


Figura 2. Tensão no escoamento para a blenda PLA/PBAT e para os bionanocompósitos contendo 3% e 6% de argila

Para os valores de tensão no escoamento das blendas estudadas, observa-se que a adição da argila na blenda PLA/PBAT aumentou os valores de tensão no escoamento.

A Figura 3 apresenta os valores de módulo elástico sob flexão e tração para a blenda pura PLA/PBAT e para os bionanocompósitos contendo 3% e 6% de argila.

Alguns estudos como Signori et al., [11] e Jiang [12] sobre blendas de PLA/PBAT mostraram que a adição do PBAT na matriz de PLA aumentou a ductilidade do PLA. Fazendo uma analogia aos resultados obtidos, este aumento das propriedades ocorreu devido a uma maior dispersão da argila na blenda PLA/PBAT, proporcionando assim, uma interação maior entre as mesmas e com isso, melhorando os resultados.

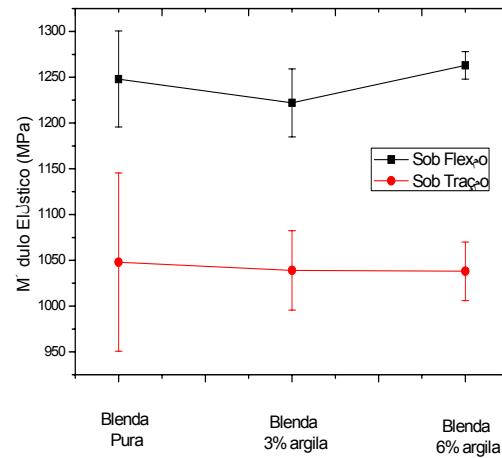


Figura 3. Módulo elástico sob flexão e tração para a blenda PLA/PBAT e para os bionanocompósitos contendo 3% e 6% de argila

A Figura 4 apresenta os valores de resistência ao impacto para a blenda pura PLA/PBAT e para os bionanocompósitos contendo 3% e 6% de argila.

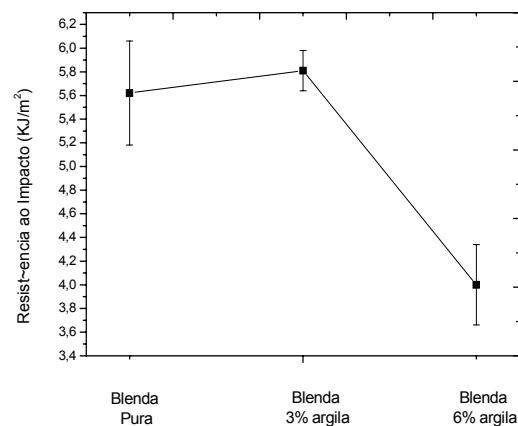


Figura 4. Resistência ao impacto para a blenda PLA/PBAT e para os bionanocompósitos contendo 3% e 6% de argila

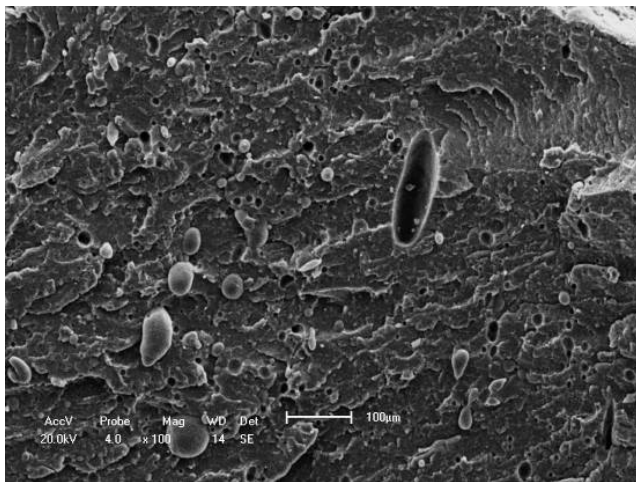
Com base nos resultados de Impacto Izod foi possível observar que o aumento no teor de argila influenciou na dispersão das mesmas, de modo que, para a blenda contendo 6% de argila, ocorreu redução nos valores de resistência ao impacto.

Sabe-se que adição de reforços convencionais em polímeros contribui para o aumento da rigidez do material, e ao mesmo tempo, reduz a resistência ao impacto. A razão para este comportamento é que o reforço atua como um agente de nucleação alterando a cristalização, e atua também como concentrador de tensões e os defeitos iniciados em torno do

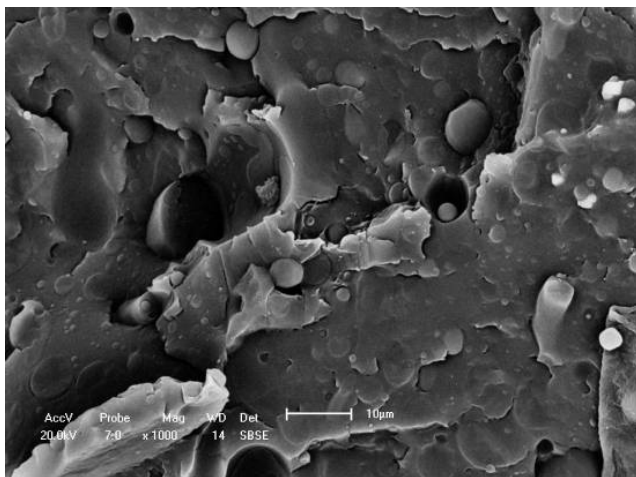
reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou falha do material.

### 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para análise da morfologia das blendas PLA/PBAT e dos bionanocompósitos PLA/PBAT/Argila (OMMT) com 3 e 6% foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura e obtidos diferentes fotomicrografias da superfície de fratura dos corpos de prova. Nas Figuras (5a e 5b) e (6a e 6b) estão apresentadas as fotomicrografias obtidas para os diferentes sistemas PLA/PBAT/Argila (OMMT) nos teores de 3 e 6%.



(a)

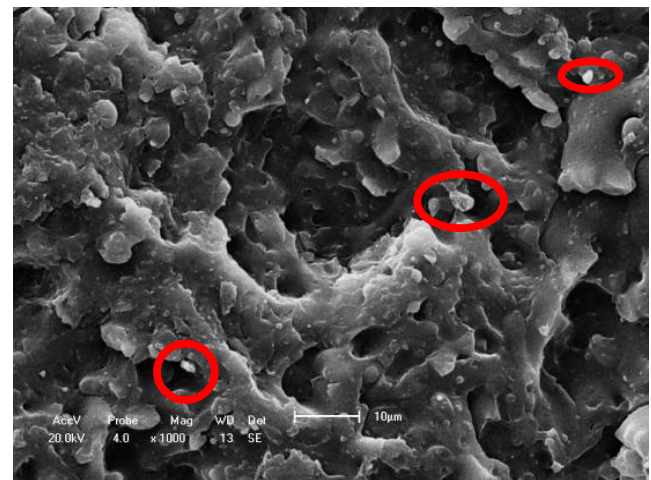


(b)

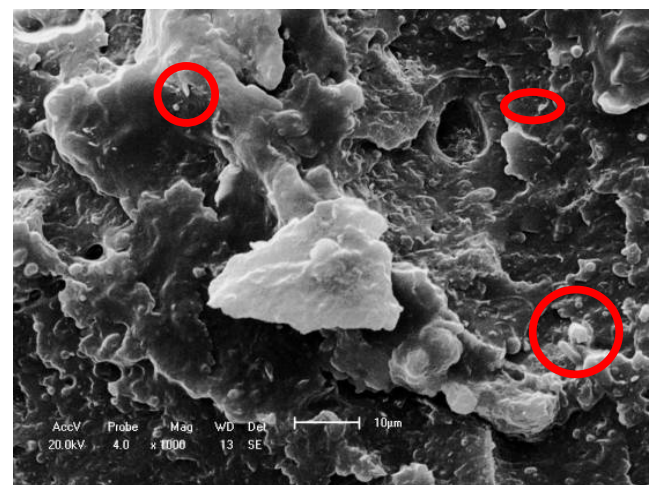
Figura 5. Fotomicrografias obtidas por MEV para a blenda PLA/PBAT (a) Ampliação de 100X (b) Ampliação de 1000X

Na Figura 5 estão apresentadas as fotomicrografias com ampliação de 100X e 1000X para a blenda na proporção 50/50 PLA e PBAT. Observando a Figura 5, visualiza-se uma

morfologia distinta, característica de uma blenda imiscível onde observar-se partículas com geometria circular de PBAT dispersas na matriz de PLA.



(a)



(b)

Figura 6. Fotomicrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000X (a) PLA/PBAT (Blenda) + 3% argila (b) PLA/PBAT (Blenda) + 6% argila

Estudos também mostraram morfologia similar para as blendas compostas por 70%PLA/30%PBAT. Ainda segundo estudos de Zhang et al., (2006) utilizando metacrilato de glicidila como compatibilizante para foi possível observar melhor compatibilidade e dispersão da blenda [13,14].

Em se tratando do estudo de sistemas contendo nanopartículas, sabe-se que a morfologia de nanocompósito com estrutura intercalada e/ou esfoliada não pode ser observada por meio de MEV, mas, como estudo preliminar é possível avaliar o grau de dispersão das argilas. Sendo assim, as fotomicrografias a seguir têm por objetivo apresentar a morfologia obtida para os bionanocompósitos

PLA/PBAT/Argila (OMMT) com 3 e 6% de argila, bem como, o grau de dispersão das argilas.

Analisando as fotomicrografias apresentadas na Figura 6 para a blenda pura PLA/PBAT e para os bionanocompósitos com 3% e 6% de argila, observamos que a adição da argila provocou alterações na morfologia final da blenda.

Com base nas morfologias apresentadas, verificou-se que a adição de argila provocou alteração da cristalização do PLA e/ou PBAT. Estudos sobre cinética de cristalização do PLA, mostram que a cadeia de PLA é sensível a presença de outra fase e também a condições de processamento. Sendo assim, podemos considerar que a adição de argila perturbou o sistema PLA/PBAT/Argila modificando o crescimento dos cristais esferulíticos dificultando a organização das cadeias do PLA [15].

#### 4. Conclusões

Neste trabalho foram preparadas blendas contendo PLA/PBAT e adicionado argila organofílica nos teores de 3% e 6%. Foi observado por DRX que as blendas contendo argila (OMMT) apresentou uma estrutura de um bionanocompósito intercalado, com uma expansão na distância interplanar basal para os 2 teores de argila estudados. Para os valores de propriedades mecânicas verificou-se aumento nos valores de tensão no escoamento e redução dos valores de resistência ao impacto com o aumento do teor de argila na blenda. Por fim, foi observado por MEV que a adição da argila alterou a morfologia da blenda PLA/PBAT.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a à Bentonit União Nordeste pelo fornecimento da argila, a empresa BASF pela fornecimento do ECOFLEX e ao SENAI CIMATEC – BA.

#### Referências

- [1] Revista Embalagem Marca, velho mundo tem boas novas em biopolímeros Disponível em: < <http://www.fao.org> >. Acesso em: 28 de setembro de 2009.
- [2] Bordes, P.; Pollet, E.; Averous, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems: Progress in Polymer Science 34, 125–155, 2009.
- [3] Moore, G. F.; Saunders, S. M., Advanced In Biodegradable *Polymers*, V.9 (2), 17-31, 2001.
- [4] Hartmann M. H. (1998) in D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 367–411.
- [5] Clarival E. H. Classification of biodegradable polymers - Biodegradable polymers for industrial applications, Boca Raton, USA p 3-31, 2005.
- [6] Paul, D. R.; Robeson, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.
- [7] Kornmann, X. Synthesis and Characterization of Thermoset – clay Nanocomposites., Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite, 1999.
- [8] Souza, Santos, P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, vol.1, Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 1989.
- [9] Barbosa, R. “Efeito de sais quaternários de amônio na organofiliação de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD”. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-PB (2005).
- [10] Araújo, E; Melo, T. J. A.; Oliveira, A. D.; Araujo, H. L. D.; Araujo, K. D.; Barbosa, R. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 6, no 1, p. 38 (2006).
- [11] Signori, F; Coltelli, M. B; Bronco, S. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 74–82, 2009.
- [12] Jiang, L; Wolcott, M. P; Zhang, J. Study Of Poly(lactide)/Poly(Butylene adipate-co-terephthalate) Blends, *Biomacromolecules*, 199-207, 2006.
- [13] Kumar, M; Mohanty, S; Nayak, S. K, Rahail Parvaiz, R. Effect of glycidyl Methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocompósitos, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8406–8415.
- [14] Zhang, J. F; Sun, X Mechanical Properties of Poly(acid latic)/starch Blend Compatibilized by Anidrid Maleic, *Biomacromolecules*, 5 p. 1446-1451, 2006.]
- [15] Xiao, H; LU, W.; YEH, JEN-TAUT.; Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 3754–3763, 2009.