

## Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA

M. C. Silva\*, S. V. de Oliveira, E. M. Araújo

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande  
Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba.

(Recebido em 07/07/2014; aceito em 07/07/2014)

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

### Resumo:

Pesquisas com materiais biodegradáveis têm crescido a cada dia, devido os mesmos apresentarem um menor impacto ambiental, quando comparados com os polímeros convencionais. Nesse trabalho foram utilizados matrizes poliméricas biodegradáveis do tipo poli (ácido láctico)-PLA e uma blenda (polibutadileno adipato tereftalato/ poli(ácido láctico))-PBAT/PLA comercialmente conhecida como Ecovio®. A argila utilizada foi uma esmectítica oriunda da região da Paraíba que foi modificada com o surfactante Praepagen. Ela foi denominada de OMMT- (Argila montmorilonita organicamente modificada). Sistemas de PLA e da blenda PBAT/PLA foram preparados com argila organofílica na concentração de 3% em massa. Para a preparação desses sistemas foram obtidos inicialmente concentrados, utilizando-se um misturador de alta rotação. Posteriormente, estes foram dispersos na matriz polimérica em uma extrusora de rosca dupla corrotacional. Os biocompósitos PLA/OMMT e PBAT/PLA/OMMT foram caracterizados por difração de raios X (DRX), propriedades mecânicas de tração e impacto e por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). De acordo com os difratogramas dos sistemas PLA/OMMT e PBAT/PLA/OMMT, observou-se uma provável formação de um microcompósito para ambos os sistemas. Percebeu-se que estes apresentaram redução nas propriedades mecânicas sob tração, porém houve aumento na resistência ao impacto para o sistema PLA/OMMT. Pelas curvas DSC, praticamente não houve alteração da cristalinidade dos sistemas.

**Palavras-chave:** Polímero biodegradável; sistemas; argila organofílica.

### Abstract:

Searches with biodegradable materials have grown every day, because they present a lower environmental impact compared to conventional polymers. In this work, biodegradable polymer matrices such as polylactide (PLA) and a poly(adipate butylene-co-terephthalate)/polylactide (PBAT/PLA) blend commercially known as Ecovio® were used. It was also used a smectite clay from the Paraíba. It was modified with Praepagen surfactant and named as organoclay (OMMT). PLA and PBAT/PLA systems were prepared with organoclay in concentration of 3 wt.%. Initially, masters were produced in a high shear mixer. Subsequently, they were dispersed in the polymer matrix in a do-rotational twin screw extruder. The PLA/OMMT and PBAT/PLA/OMMT biocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), tensile and impact mechanical properties and Differential Scanning Calorimetry (DSC). According to XRD patterns of PLA/OMMT and PBAT/PLA/OMMT systems, it was observed a probable formation of a microcomposite for both systems. It was noticed that they showed reduction in tensile mechanical properties, however there was an increase in impact strength for PLA/OMMT system. The DSC curves practically no change in the crystallinity of the systems.

**Keywords:** Biodegradable polymer; systems; organoclay.

### 1. Introdução

O plástico é indissociável do estilo de vida moderno, e este extraordinário material conseguiu ao longo dos últimos 150 anos, mudar a sociedade em que se vive, contribuindo para o bem-estar geral, porém quando descartados de forma incorreta, causam prejuízo ao meio ambiente [1].

Como alternativa para redução do impacto ambiental, surge uma nova classe de materiais, os biopolímeros, que incluem os “materiais biodegradáveis ou ecologicamente corretos” [2].

Dentre os polímeros biodegradáveis mais conhecidos tem-se o poli(ácido láctico) - (PLA) [3]. O PLA é um dos principais biopolímeros da categoria dos polímeros biodegradáveis, devido as propriedades físicas e mecânicas apresentada por ele [4]. As aplicações do PLA vão desde filmes, bandejas termoformadas de frutas e legumes, sacos de lixo biodegradáveis, até a produção de cápsulas para a liberação temporária de fertilizantes e pesticidas no solo [5].

A blenda PBAT/PLA de nome comercial Ecovio® é composta de polibutadileno adipato/tereftalato e de poli(ácido

\*Email: [milecost@hotmail.com](mailto:milecost@hotmail.com) (M. C. Silva)

lático) (PLA) produzido a partir de amido de milho. Entre as aplicações podem ser citadas: sacolas plásticas, embalagens para cosméticos, embalagens para revistas, além de outras opções [6].

O desenvolvimento de blendas poliméricas, assim como também sua associação com a nanotecnologia surge como uma das possíveis soluções que podem ser adotadas nas diferentes áreas tecnológicas, visando à melhoria das propriedades intrínsecas dos polímeros [7]. Os compósitos poliméricos são materiais híbridos com uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa (reforço ou modificador), contínua ou não, cujas propriedades são obtidas a partir da combinação das propriedades dos constituintes individuais (regra da mistura) [8].

Argilas organofílicas são argilas modificadas quimicamente através de tratamentos específicos com sais quaternários de amônio. Para serem empregadas como cargas para nanocompósitos, essas argilas devem inchar em meio orgânico. O dispersante específico associado à capacidade de inchar da argila organofílica dependerá do tipo de argila utilizada como matéria-prima, do tipo de sal e do processo de obtenção da argila organofílica [9,10].

A modificação de biopolímeros pode ser feita pela mistura com outros biopolímeros ou polímeros convencionais e/ou com a adição de partículas inorgânicas, formando os sistemas obtidos a partir de blendas poliméricas com adição de argilas quimicamente modificadas [11]. A finalidade desse estudo foi verificar as propriedades mecânicas e térmicas do PLA/OMMT e PBAT/PLA/OMMT.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

Foram utilizados: o Poli (ácido lático) – PLA2002D (NatureWorks®), Índice de Fluidez = 5-7 g/10 min (210°C/2,16kg), semicristalino, com quantidade de isômeros D de 4,45% e uma quantidade de monômero residual de 0,3%, adquirido pela Cargill a blenda PBAT/PLA conhecida comercialmente como Ecovio® LBX 8145, Índice de Fluidez = 1,0 – 1,7 g/10 min (190°C /5 kg), a qual possui 45% em massa de PLA, responsável pelo conteúdo renovável da blenda, fornecida pela BASF, uma argila bentonítica Brasgel PA, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), e foi utilizado o sal Praepagen WB® (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido no estado de gel fabricados pela Clariant/PE.

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Preparação da Argila Organofílica

A argila organofílica (OMMT) foi produzida a partir de reações de troca de cátions, na qual os íons de sódio da argila são trocados por íons de amônio do sal. Seguiu-se o seguinte procedimento, foram preparadas dispersões contendo 768 mL

de água destilada e 32 g de argila, onde a argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução de água destilada e do sal quaternário de amônio. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminado esta etapa, a solução foi mantida 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 2.000 mL de água destilada, empregando em seguida um Funil de Buchner com kitassato acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de aproximadamente 635 mmHg. 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 almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 mesh (D = 0,074 mm) para serem posteriormente caracterizados.

#### 2.2.2. Preparação dos Sistemas

Foram preparados inicialmente concentrados (1:1) em massa de PLA/OMMT e PBAT/PLA/OMMT em um misturador de alta rotação, modelo MH-50H. O concentrado obtido foi triturado em moinho de facas e, posteriormente, adicionado à matriz polimérica em quantidade necessária para a obtenção de teor nominal 3% em peso de argila, em uma extrusora de rosca dupla corrotacional da Coperion do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG. Após a extrusão, o material foi granulado e secado em estufa a vácuo a 80 °C por 24 h. Posteriormente à secagem do material, este, foi submetido ao processo de moldagem por injeção, em uma injetora Fluidmec, Modelo H3040, pertencente ao mesmo laboratório. O PLA puro e a blenda PBAT/PLA pura foram processadas sobre as mesmas condições dos sistemas de biocompósitos.

#### 2.2.3 Caracterização dos Sistemas

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 30 mA, varredura entre 2 $\theta$  de 2° a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

Ensaio Mecânico de Tração: Os ensaios de tração foram realizados à temperatura ambiente, em um equipamento universal EMIC modelo DL10000 de acordo com a norma ASTM D 638, com velocidade de 50,0 mm/min, os resultados foram obtidos a partir de uma média de 5 corpos de prova.

Resistência ao Impacto: O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi realizado em uma máquina tipo RESIL 5,5 J da CEAST, de acordo com a norma ASTM D256. Os corpos de prova foram entalhados a 2,54 ± 0,1 mm de profundidade antes de serem submetidos ao impacto.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): A calorimetria exploratória diferencial foi usada para a obtenção da

temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), calor de fusão ( $\Delta H_m$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ). A análise foi realizada da temperatura ambiente até 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no equipamento DSC-Q20.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Difração de raios X

A Figura 1 e 2 apresentam resultados de difração de raios X referente ao PLA puro - PLA/OMMT e PLA/PBAT puro - PBAT/PLA/OMMT, respectivamente.

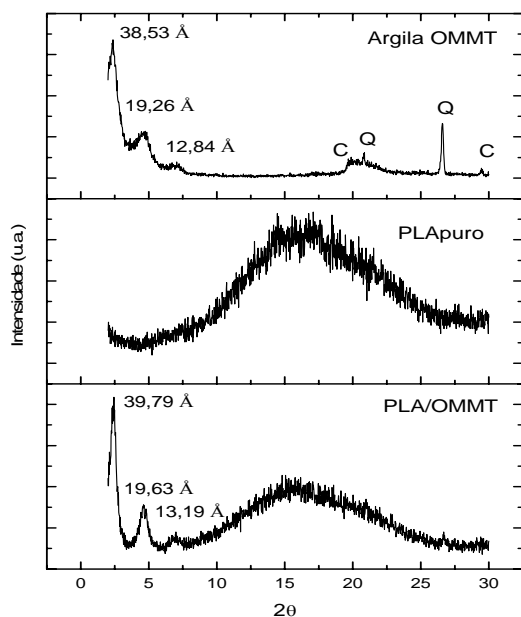


Figura 1. Difrátogramas de DRX do PLA puro e do PLA/OMMT

De acordo com a Figura 1, verifica-se para o biocompósito de PLA com 3% de argila organofílica, um aumento do espaçamento basal da argila para 39,79 Å e 19,63 Å, comparados com a argila modificada, que obteve uma distância basal de  $d_{001}$  38,53 Å e  $d_{002}$  19,26 Å, indicando provavelmente a formação de um microcompósito.

Observa-se para o PBAT/PLA puro quatro picos em 17,7°, 20,6°, 23,5° e 25,3°. Esses picos são característicos da fase cristalina do PBAT na blenda PBAT/PLA [12]. Observou-se para o biocompósito PBAT/PLA/OMMT que a adição da argila, provocou o surgimento de um pico de maior intensidade em aproximadamente  $2\theta = 16,8^\circ$ . Este pico intenso é característico do PLA quando este apresenta uma cristalinidade considerável [13].

Verifica-se por meio dos ensaios de DRX para o sistema de biocompósito PBAT/PLA/OMMT uma redução considerável dos picos característicos da argila OMMT, a adição da mesma a blenda PBAT/PLA aumentou a

cristalinidade do PLA, sugerindo provável formação de microcompósito (Figura 2).

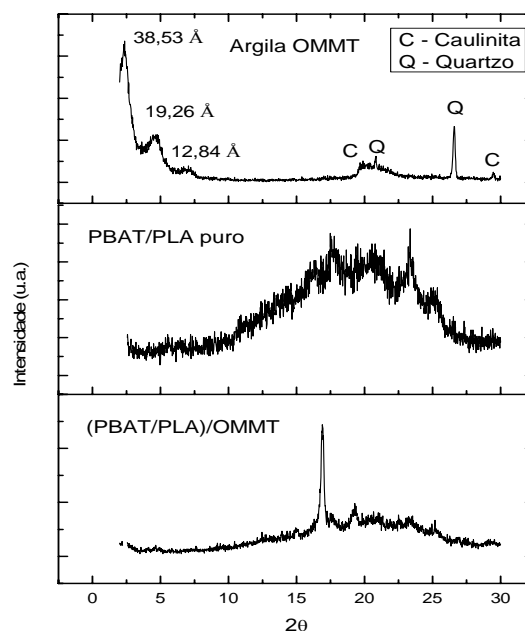


Figura 2. Difrátogramas de DRX do PLA/PBAT puro e do PBAT/PLA/OMMT

#### 3.2. Ensaio Mecânico de Tração

A partir da Figura 3 observou-se que o módulo de elasticidade dos sistemas PLA/OMMT e PBAT/PLA/OMMT diminuíram com relação ao PLA puro e a blenda PBAT/PLA pura respectivamente. Com relação à resistência a tração (Figura 4) observou-se que esta foi reduzida para todos os sistemas quando se adicionou argila. Provavelmente isso ocorreu devido à não dispersão da argila nos sistemas, já que pelo DRX dos sistemas obtivemos uma provável formação de microcompósitos para os dois materiais PLA/OMMT e (PBAT/PLA)/OMMT. Na Figura 5, verifica-se que o alongamento na ruptura da blenda PBAT/PLA pura e do seu biocompósito apresenta um valor bem maior, quando comparado com o PLA puro e o seu biocompósito PLA/OMMT, isso já se era esperado devido ao PLA ser um material rígido e a blenda ser mais flexível.

#### 3.3. Resistência ao Impacto

A Figura 6 ilustra os valores de resistência ao impacto para o PLA puro, blenda pura PBAT/PLA e seus sistemas. Observa-se que o PLA puro apresentou uma baixa resistência ao impacto, porém esta propriedade para o biocompósito PLA/OMMT foi maior que 100%. De acordo com Brito (2011) [14] para alguns polímeros com matriz frágil, como é o

caso do PLA, a energia máxima para formação da trinca atinge um máximo para uma quantidade crítica de partículas. Com a adição de mais partículas essa energia começa a reduzir.

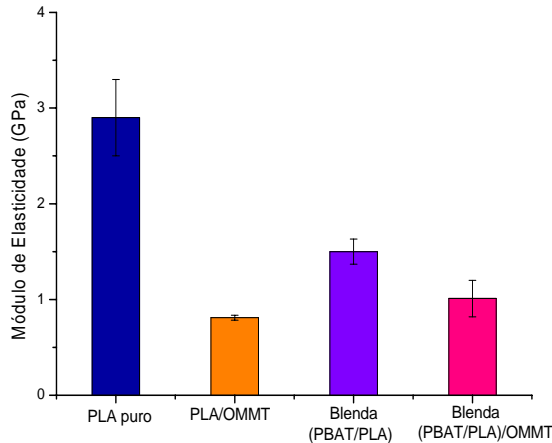


Figura 3. Módulo de Elasticidade do PLA puro, blenda PBAT/PLA pura e dos seus sistemas

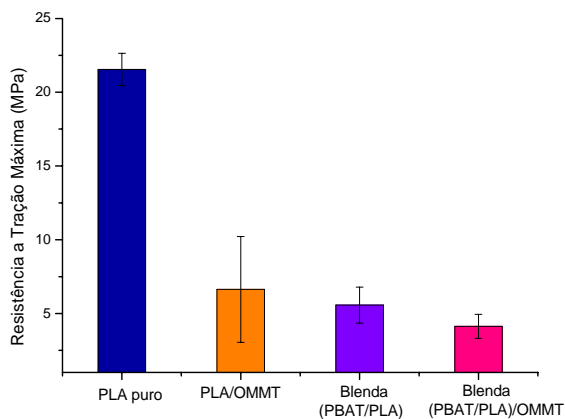


Figura 4: Resistência a Tração Máxima do PLA puro, blenda PBAT/PLA puro e dos seus sistemas

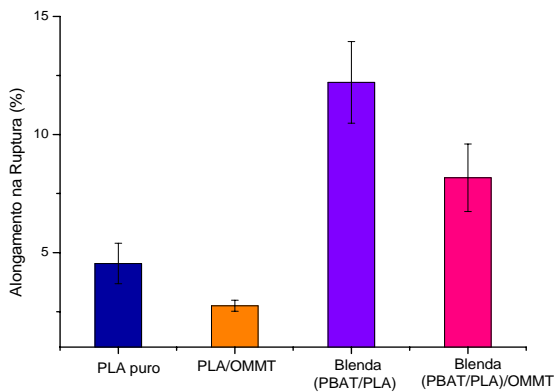


Figura 5: Alongamento na ruptura do PLA puro, blenda PBAT/PLA puro e dos seus sistemas.

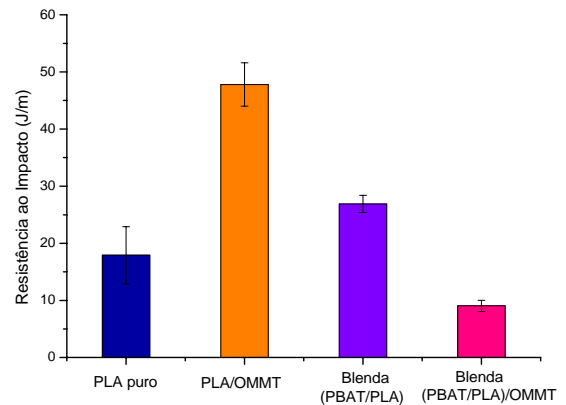


Figura 6. Resistência ao impacto do PLA puro, Blenda PBAT/PLA pura e dos seus sistemas com teores de 3% de argila OMMT

Já para o biocompósito da blenda PBAT/PLA/OMMT observou-se um resultado contrário, ou seja, a adição da argila na blenda proporcionou uma redução da resistência ao impacto, a razão para este comportamento é que a argila provavelmente atuou como concentrador de tensões e os defeitos iniciados em torno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou falha do material [15]. Observa-se que a composição que apresentou maior resistência ao impacto foi PLA/OMMT, onde se obteve um aumento bastante significativo com relação ao PLA puro, isto indica que a adição da argila resultou em maior incremento de resistência ao impacto.

### 3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial

A cristalização ( $X_c$ ) do PLA foi calculada de acordo com a Equação abaixo [16].

$$\chi_c (\% \text{ Crystallinity}) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times \frac{100}{w}$$

onde:  $w$  = Peso do PLA na amostra,  $\Delta H_m^0 = 93,7 \text{ J/g}$

Tabela 1. Propriedades térmicas obtidas por DSC do PLA puro, blenda PBAT/PLA pura e dos seus sistemas com teores de 3% de argila OMMT

Material	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>0cc</sub> (°C)	T <sub>m0</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PLA puro	60	-	-	155	-	20,3	21,6
PLA/OMMT	59	105	150	158	-	18,4	19,7
PBAT/PL	60	-	-	153	98	8,6	3,9
A/ 60	58	-	-	150	93	8,5	4,0
A/ 58							

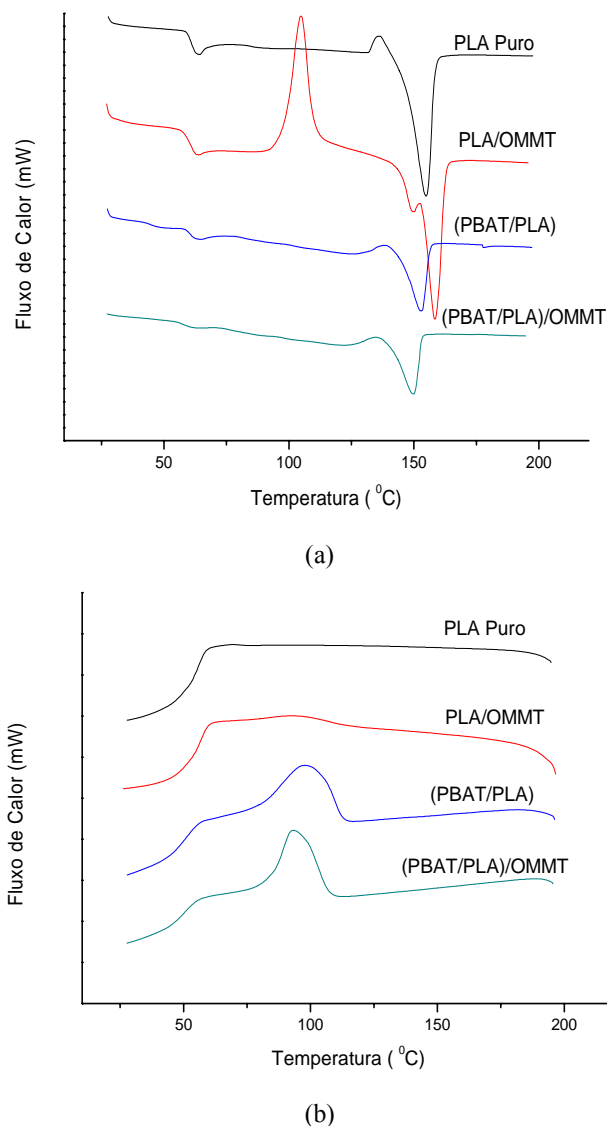


Figura 7. Curvas DSC (a) aquecimento e (b) resfriamento do PLA puro, blenda PBAT/PLA pura e dos seus sistemas com teores de 3% de argila OMMT

De acordo com a (Figura 7a) e Tabela 1, tem-se o PLA puro com  $T_g$  por volta de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , e a  $T_m$  de  $155\text{ }^\circ\text{C}$ . Observa-se que esta  $T_g$ , tem o valor bem acima da temperatura ambiente, apresentando este material, comportamento frágil e vítreo nesta temperatura [17]. Para o PLA/OMMT percebe-se que a adição da argila promoveu o aparecimento de picos duplos de fusão, como também acarretou o aparecimento do pico de cristalização a frio ( $T_{0cc}$ ) no sistema PLA/OMMT (Figura 7a). Para a blenda PBAT/PLA observa-se que foi mantida a  $T_g$  e a  $T_m$  do PLA por volta de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  e  $153\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. É possível verificar uma  $T_c$  em torno de  $98,0\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 7b). Para o sistema PBAT/PLA/OMMT observa-se, uma  $T_g$  de  $58\text{ }^\circ\text{C}$  e o pico de fusão ( $T_m$ ) em  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , e em torno de  $93\text{ }^\circ\text{C}$  tem-se o pico de cristalização.

Percebe-se na curva do bionanocompósito PBAT/PLA/OMMT (Figura 7a), e da Tabela 1, que a incorporação da argila na blenda praticamente não alterou o valor da cristalinidade com relação ao PBAT/PLA puro. Verifica-se que a cristalinidade do PLA é maior que a blenda PBAT/PLA. A adição da argila na blenda PBAT/PLA tende a diminuir a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) no biocompósito. Esse fenômeno provavelmente é causado pelo aumento da viscosidade do polímero por meio da adição da argila promovendo uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas, fato este também observado por Fukushima et al., (2012) [18].

#### 4. Conclusões

De acordo com o resultado do difratograma dos sistemas de PLA/OMMT e PBAT/PLA/OMMT sugere-se a formação de microcompósitos. Para o teste das propriedades mecânicas sob tração, observou-se que o módulo de elasticidade, resistência à tração e o alongamento na ruptura dos sistemas foram menores quando comparados com suas matrizes poliméricas. O alongamento na ruptura para a blenda PBAT/PLA apresentou um maior valor devido o PBAT ser um material mais flexível que o PLA. Para os resultados de resistência ao impacto, observou-se um ganho nessa propriedade quando se adicionou argila ao PLA puro. Já para as curvas de DSC, verificou-se que não houve alteração na cristalinidade dos sistemas produzidos.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem, à PIBIC/CNPq/UFMG, Braskem/BA, CAPES, Oxiteno, à Bentonisa do Nordeste, e ao LABMat - Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFMG.

#### Referências

- [1] Intraplás. Disponível em: < <http://www.intraplas.pt/aprender/plasti.co.asp> >. Acesso em: 08 de maio de 2011.
- [2] Bordes, P., Pollet, E., Averous. L. Nanobiocomposites: Biodegradable polyester/ nanoclay systems. Progress in Polymer Science, 34, 125–155, 2009.
- [3] Pradella, J. G. Biopolímeros e intermediários químicos. Centro de Tecnologia de Processos e Produtos. Laboratório de Biotecnologia Industrial. Relatório Técnico, n. 84, São Paulo, 2006.
- [4] Belloli, R. Polietileno verde do etanol da cana-de-açúcar brasileira: Biopolímero de classe mundial. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
- [5] Silva, K. I. M. Preparação de nanocompósitos de PLA/PEAD/TiO<sub>2</sub> degradáveis. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.
- [6] BASF. Disponível em: <

- <http://www.basf.com.br/default.asp?id=1216>>. Acesso em: 08 de maio de 2011.
- [7] Paul, D. R., Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.
- [8] Wang, K. H., Choi, M.H., Koo, C.M., Choi, Y. S., Chung, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 42, 9819-9826, 2001.
- [9] Ferreira, H. S., Leal, K. E. A., Santana, L. N., Costa, A. C. F. M., Never, G. A., Freire, W. A., Obtenção de argilas organofílicas através da adição de sal quaternário de amônio em argilas bentonitas sódicas, *Anais do 15º Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais*, Natal, 2002.
- [10] Paiva, L. B., Morales, A. R., Díaz, F. R. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54, 213 - 226. 2008.
- [11] Viana, J. D. B. Obtenção de bionanocompósito de blendas PLA/PBAT com argila organofílica. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.
- [12] Chivrac, F., Kadlecova, Z., Pollet, E., Avérous, L. Aromatic copolyester- based nano-biocomposites: elaboration, structural characterization and properties. *Journal Polymer Environment*, 14, 393-401, 2006.
- [13] Carrasco, F., Pagésb, 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*, 95 (2), 116-125, 2010.
- [14] Brito, G. Tenacificação do biopolímero poli (ácido láctico) com adição de modificadores de impacto e de argila. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2011.
- [15] Barbosa, R. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.
- [16] Pilla, S., Kimb, S. G., Auer, G. K., Gong, S., Park, C.B. Microcellular extrusion foaming of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Materials Science and Engineering*, 30, 255-262, 2010.
- [17] Falcone, D. M. B. Influência da incorporação de Poli(ácido Láctico) - PLA, de pó de madeira e outros aditivos no comportamento físico-mecânico do Poli(hidroxitirato) - PHB. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [18] Fukushima, K., Wu, M., Bocchini, S., Rasyida, A., Yang, M. PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. *Materials Science and Engineering C*, 32, 1331-1351, 2012.