

ESCOLA POLITÉCNICA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais

BIANCA BOTTEGA MICHEL

Obtenção e Caracterização de Microcápsulas Nanocompósitas
PBSL/Argila Brasileira

São Paulo
2016

BIANCA BOTTEGA MICHEL

Obtenção e Caracterização de Microcápsulas Nanocompósitas PBSL/Argila Brasileira

Trabalho Final de graduação Apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Francisco Rolando
Valenzuela Diaz

São Paulo
2016

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Leiza Maria Bottega Michel e Edison Ricardo Michel cuja dedicação, amor e apoio incondicional além de fornecerem as bases da minha formação como ser humano, foram capazes de abrir caminhos mais intrigantes e distantes em minha educação.

Aos irmãos Ana Laura, Marina, Victor Augusto e Carlos Eduardo pela paciência, bom humor, atenção e conselhos ao longo dos anos dedicados ao meu desenvolvimento acadêmico e humano.

Aos orientadores Prof. Francisco Valenzuela e Profa. Maria das Graças Valenzuela pela paciência, dedicação e confiança depositadas em mim no decorrer do trabalho.

Agradeço à Escola Politécnica da USP por tornar possível minha graduação em engenharia, aos professores e corpo de funcionários que participaram direta ou indiretamente da minha formação.

Aos amigos da Associação Atlética Acadêmica Politécnica e do time de Handebol Feminino da Escola Politécnica pelos ensinamentos sobre o valor do trabalho em equipe, persistência e dedicação e com os quais passei os melhores momentos da minha vida universitária.

Às amigas Bárbara e Heloisa, meu muito obrigada.

Resumo

O presente estudo visou produzir e caracterizar microcápsulas de um nanocompósito constituído pelo polímero biodegradável poli(butileno succinato-co-lactato) (PBSL) e uma argila brasileira (VMF1) composta majoritariamente por montmorilonita(MMT) e caulinita(K). As Microcápsulas foram sintetizadas pelo método de difusão de solvente e sua caracterização realizada por microscopia eletrônica de Varredura(MEV), estereomicroscopia, difração de raio-X(DRX), termogravimetria (ATG), fluorescência de raio-X(FRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier(FTIR). Resultados relataram que PBSL/VMF1 formam uma nanoestrutura intercalada de montmorilonita e caulinita capaz de gerar microcápsulas esféricas rugosas e uniformes com diâmetro chegando a valores inferiores a 50µm como pode ser observado via MEV. Ademais, a incorporação de VMF1 não gera melhora substancial das propriedades térmicas e de degradação da matriz polimérica.

Palavras-chave: microcápsulas; nanocompósito polímero argila; PBSL; argila brasileira; polímero biodegradável.

Abstract

This study aimed to characterize and produce microcapsules of a nanocomposite system comprised by a biodegradable polymer poly (succinate-co-butylene lactate) (PBSL) and a Brazilian clay (VMF1) mainly composed of montmorillonite (MMT) and kaolinite (K). The microcapsules were synthesized by the solvent diffusion method and its characterization performed by scanning electron microscopy (SEM), stereomicroscopy, wide-angle X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TGA), X-ray fluorescence (XRF) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Results reported that PBSL/VMF1 form an intercalated montmorillonite and kaolinite nanostructure capable of generating uniform spherical microcapsules with diameters reaching values of less than 50 μ m as can be observed via SEM. Moreover, the incorporation of VMF1 is shown not improved significantly thermal and degradable properties of the polymeric matrix.

Keywords: microcapsules; nanocomposite polymer clay; PBSL; brazilian clay; biodegradable polymer.

Lista de Figuras

Figura 1 -	(a) Tetraedro [TO ₄]; (b) Folha Tetraédrica. Oa e Ob representam átomos de oxigênios apicais e basais, respectivamente (adaptado de BRIGATTI et al. (2006)).....	15
Figura 2 -	(a) Ooct (OH, F,Cl) orientados nos octaedros cis e trans. (b) localização de cada tipo de octaedro na folha. Oa e Ob são átomos de oxigenios apicais e basais, respectivamente (adaptado de BRIGATTI et al. (2006)).....	16
Figura 3 -	Modelos de estruturas de camadas 1:1 e 2:1 em que Oa, Ob e Ooct se referem as posições aniônicas basal, apical e octaédrica, respectivamente. M e T indicam cátions octaédricos e tetraédricos, respectivamente (adaptado de BRIGATTI et al. (2006))	16
Figura 4 -	Estruturas obtidas na produção de Nanocompósitos Polímero-Argila (adaptado de RUIZ-HITZKY e VAN MEERBEEK, 2006)	18
Figura 5 -	Representação Esquemática da estrutura dos nanocompósitos obtidos a partir dos três tipos de argila. (SINHA RAY e OKAMOTO, 2003)	20
Figura 6 -	Espectroscopia das amostras de (a)PBSL e (b) VMF1 com aumento de 40x	23
Figura 7 -	Curvas de difratometria das amostras de PBSL, PBSL/VMF1 e VMF1(adaptado de Silva-Valenzuela, 2012)	28
Figura 8 -	Composição do filme de nanocompósito PBSL/VMF1 obtida pela análise de EDS.	30
Figura 9 -	Espectro de Infravermelho obtido a partir das amostras de VMF1, PBSL e do nanocompósito PBSL/VMF1	32
Figura 10 -	Estereomicroscopia Microcápsulas de PBSL/VMF1 (a) em água (100x) e (b) Secas (200x).	33

Figura 11 -	Microscopia Eletrônica de (a) Microcápsulas PBSL (300x), (b) Microcápsulas PBSL (3000x), (c) Microcápsulas PBSL/VMF1 (300x) e (d) Microcápsulas PBSL/VMF1 (3000x)34
Figura 12 -	Termogravimetrias de amostras dos filmes de PBSL e PBSL/VMF135
Figura 13 -	Termogravimetria da amostra de VMF136

Lista de Tabelas

Tabela 1 -	Propriedades mecânicas PBSL (SHEN, 2009)	14
Tabela 2 -	Composição amostras de argila bruta(VM) e da fração de tamanho de grão (VMF1) obtidos pela análise de FRX	29
Tabela 3 -	Principais picos presentes no espectro das amostras de VMF1, PBSL e do nanocompósito PBSL/VMF1	32

Lista de Siglas

PBSL	Poli(butileno succinato co-lactato)
PLA	Ácido poliláctico
CMS	Clay Mineral Society
O	Oxigênio
H	Hidrogênio
Si	Silício
Al	Alumínio
Fe	Ferro
Mg	Magnésio
VM	Argila brasileira proveniente de Vitória da Conquista (BA)
VMF1	Fração de tamanho de grão de VM
MMT	Montmorilonita
K	Caulinita
Q	Quartzo
DRX	Difratometria de Raio-X
PHB	(Poli-3-hidroxibutirato)
PCL	Policaprolactona
CH ₂ Cl	Diclorometano
PVA	Álcool polivinílico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier
ATG	Termogravimetria
FRX	Fluorescência de Raio-X
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PBSu	Poli(succinato de butileno)
PBSA	Poli(butileno succinato-co-adipato)
PBAT	Poli(tereftalato de butileno-co-adipato)

Sumário

1	Introdução	12
2	Revisão Bibliográfica	13
2.1	Polímero	13
2.1.1	Poli(butileno succinato co-lactato) (PBSL)	13
2.2	Argila	14
2.2.1	Estrutura	15
2.2.2	Propriedades	17
2.2.3	VMF1	17
2.3	Nanocompósito	17
2.3.1	Síntese	18
2.3.2	Propriedades	19
2.4	Microcápsulas	20
2.4.1	Síntese	20
2.4.2	Aplicação	21
3	Objetivo	22
4	Materiais	23
5	Métodos	24
5.1	Preparação Nanocompósito	24
5.2	Preparação de Filmes	24

5.3	Preparação Microcápsulas	24
5.4	Análise Difrátômetro de Raio-X(DRX)	25
5.5	Análise de Fluorescência de Raio-X(FRX).....	25
5.6	Análise Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	25
5.7	Análise Estereomicroscópio	25
5.8.	Análise Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia de Raio-X (EDS)	25
5.9	Análise Termogravimétrica (ATG/DTG).....	26
6	Resultados e Discussão.....	27
6.1	Difratometria de Raio-X(DRX).....	27
6.2	Fluorescência de Raio-X(FRX) e Espectroscopia de energia de Raio-X (EDS)....	29
6.3	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	31
6.4	Estereomicroscópio e MEV.....	33
6.5	Análise Termogravimétrica(ATG)	34
7	Conclusão	37
	Referências	38

1 Introdução

Polímeros, assim como outros materiais, estão presentes na vida da humanidade há milhares de anos, contudo apenas em meados do século XIX os primeiros termoplásticos artificiais e processos produtivos foram desenvolvidos em laboratório, abrindo caminho para a indústria de plásticos existente atualmente. O fator que garantiu o seu crescimento, entretanto, foi principalmente a descoberta de novas fontes de combustíveis fósseis, que viabilizou o crescimento da produção e diversificação de aplicações através de investimentos em novas tecnologias.

Hoje a produção mundial de resinas termoplásticas gira em torno de 250 milhões de toneladas por ano, sendo o consumo per capita em países desenvolvidos de cerca de 100 kg/hab. No Brasil, esses valores são de 6,5 milhões de toneladas (2,7% da produção mundial) e 35 kg/hab., os principais consumidores são as indústrias de construção civil, de alimentos e bebidas que juntas representam 32% do setor (PERFIL ABIPLAST, 2014).

Dentre as principais consequências desse regime de consumo tem-se a dependência das flutuações do mercado de combustíveis e o destino dos produtos plásticos pós-consumo, que atualmente equivalem a 13,5% de todo lixo descartado no Brasil (PERFIL ABIPLAST, 2014). Esses dois fatores associados a questões ambientais estão sendo determinantes no incentivo e aceleração de pesquisas e desenvolvimento de biopolímeros, como uma estratégia para substituir os polímeros de origem de fóssil.

Outro problema ambiental levantado é a extração predatória de recursos naturais nacionais, no caso, a argila. Dentre as principais consequências dessa atividade estão o impacto inicial sobre a biodiversidade e fragmentação do habitat das espécies nativas, seguido do desequilíbrio do ecossistema e posterior extinção de plantas e animais e até sua substituição por outros advindos de outras regiões. Apesar de existirem leis que visam regularizar a atividade, sua fiscalização é insuficiente no combate a proteção ambiental.

Motivados pelo crescente interesse da comunidade na aplicação de polímeros biodegradáveis e na valorização de recursos nacionais como meio de proteger a fauna e flora, esta pesquisa propõe o desenvolvimento de um método de obtenção de microcápsulas a partir de um nanocompósito constituído de polímero biodegradável e argila brasileira.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Polímero

Polímeros são macromoléculas formadas pela união de unidades fundamentais repetidas denominadas monômeros, cuja origem pode ser fóssil ou de fontes renováveis como milho, açúcar ou metabolismo de microrganismos, sendo esses classificados como biopolímeros. Um material polimérico geralmente apresenta baixa densidade, baixa condutividade elétrica e térmica, a temperatura elevada flui e apresenta baixa resistência mecânica permitindo processamentos de conformação termomecânicos.

Biopolímeros apresentam grande potencial para substituição daqueles provenientes de fontes fósseis, representando uma alternativa para amenizar ou até solucionar o problema de acúmulo de plásticos sem destino apropriado. Porém vale ressaltar a diferença entre polímeros biodegradáveis e biopolímeros. Polímeros biodegradáveis são aqueles cuja degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural, podendo ser consumidos em um curto período de tempo independente de sua origem. Portanto um polímero biodegradável não necessariamente é um biopolímero.

2.1.1 Poli(butileno succinato co-lactato) (PBSL)

O polímero utilizado nessa pesquisa é o poli(butileno succinato co-lactato), produzido pela Mitsubishi Chemical® de nome comercial GS-PLA e abreviação PBSL. Trata-se de um poliéster sintetizado a partir de monômeros de ácido succínico, 1,4-butanodiol e ácido L-láctico, todos eles podendo ser obtidos de fontes renováveis.

A capacidade mundial de produção do PBSL gira em torno de 10 kt/ano sem perspectiva de crescimento até 2020 devido a disputa pela matéria-prima entre os setores alimentício, de bicomustíveis e biopolímeros, já que o monômero ácido succínico pode ser produzido pela fermentação do milho, além das oscilações do mercado de combustíveis em virtude de disputas políticas (SHEN, 2009).

Dentre suas principais propriedades mecânicas destacam-se as presentes na Tabela 1. O valor de densidade superior a maioria dos termoplásticos convencionais reduzem sua competitividade no mercado, porém suas propriedades térmicas indicam fácil processabilidade o que é um fator positivo para sua aplicação (SHEN, 2009).

Tabela 1. Propriedades mecânicas PBSL (SHEN, 2009)

Densidade	1,24-1,54	g/cm ³
Tg	-32	°C
Tm	110	°C
Resistência a Tração	3	MPa
Elongação	5	%
Módulo de Young	1,8	GPa

O seu uso em blendas poliméricas já está sendo pesquisado para melhora das propriedades mecânicas. Um estudo realizado por Shibata et al. (2006), desenvolveu blendas de PLA/PBSL nas proporções 100/0, 99/1, 95/5, 90/10, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 0/100 por fusão e mistura a 190° C a 50 rpm por 5 minutos. Em seguida, as blendas obtidas foram cortadas e secas em forno à vácuo a 40° C e moldadas por injeção. Análises das suas propriedades morfológicas foram realizadas. Constatou-se que os polímeros não são miscíveis na fase amorfa, pois apresentam dois picos de temperatura de transição vítrea, contudo para algumas proporções de mistura não é possível observar interface entre os mesmos, indicando certa compatibilidade. Ademais, a resistência à tração seguiu a regra aditiva de propriedades, alongação mostrou-se superior quando comparada a qualquer um dos materiais puros e suas propriedades térmicas tiveram melhora significativa (SHIBATA, 2006).

2.2 Argila

As argilas constituem um material abundante, barato e ambientalmente correto. Essas são três das principais características das argilas que incentivam o aprofundamento de seu estudo desde meados dos anos 30, além de ser um material de engenharia tradicional. Desde então foram apresentadas diversas definições para o material que variam basicamente segundo definições de tamanho limite de partículas e plasticidade. Diversas delas são aceitas por diferentes áreas de aplicação.

Para o presente estudo considerar-se-á aquela estipulada pela Clay Minerals Society (CMS): material de ocorrência natural composto de partículas de minerais de granulação fina, que é geralmente plástico na presença de certos teores de água e que endurecem quando queimados ou secos. Por esta definição, argilas sintéticas e materiais argilosos não são considerados apesar de atenderem a alguns dos requisitos considerados.

Minerais de argila são definidos como alguns grupos de filosilicatos hidratados produzidos a partir de frações de granulometria fina de pedras, sedimentos e solo, responsáveis pelas principais propriedades do material que constituem (BRIGATTI et al., 2006).

2.2.1 Estrutura

Argilas apresentam uma estrutura cristalina constituída por lamelas nanométricas bidimensionais empilhadas com menos de 1 nm de espessura, que por sua vez é composta por dois tipos de folhas possíveis, interligadas por ligações O-H, Si-O, Al-O ou ainda por forças de wan der Waals.

- a. Tetraédricas (Si_2O_5): um cátion (Si^{+4} , Al^{+3} e Fe^{+3}) coordenado com quatro átomos de oxigênio compartilhando três dos seus cantos com tetraedros vizinhos. (Figura 1)

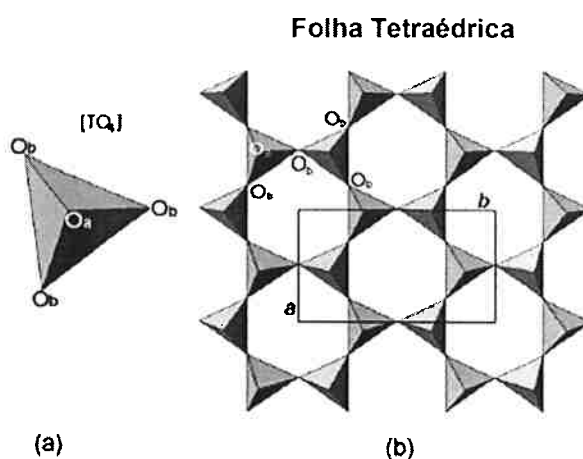


Figura 1 (a) Tetraedro [TO₄]; (b) Folha Tetraédrica. O_a e O_b representam átomos de oxigênios apicais e basais, respectivamente (adaptado de BRIGATTI et al. (2006)).

- b. Octaédricas ($\text{AlO}(\text{OH})_2$): um cátion (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} e Fe^{2+}) ligados a ânions O^{2-} e OH^- compartilhando arestas com octaedros vizinhos. Um octaedro pode ter duas classificações segundo a posição de OH, cis ou trans que são esquematizados na Figura 2.

A disposição dos tipos de folhas configuram a classificação das argilas em dois grandes grupos principais (Figura 3)

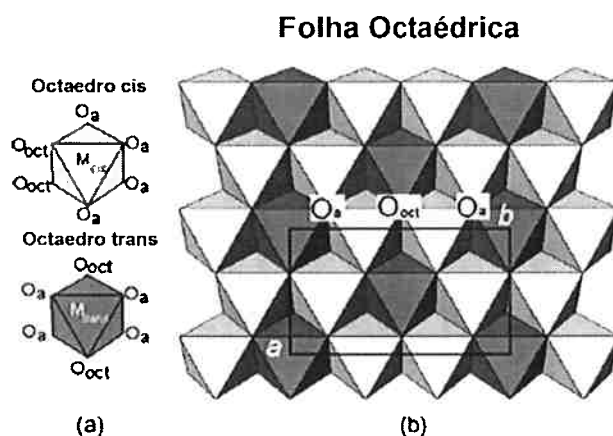


Figura 2 (a) Ooct (OH, F,Cl) orientados nos octaedros cis e trans. (b) localização de cada tipo de octaedro na folha. Oa e Ob são átomos de oxigênios apicais e basais, respectivamente (adaptado de BRIGATTI et al. (2006)).

c. Grupo Caulim (1:1): proporção de uma folha tetraédrica para uma octaédrica, com predomínio de cátions Al^{3+} nos sítios interlamelares. Principal representante: caulinita.

a. Grupo Esmectita (2:1): proporção de duas folhas tetraédricas para uma octaédrica, geralmente carregadas negativamente e ligadas por oxigênios comuns. Principal representante: Montmorilonita.

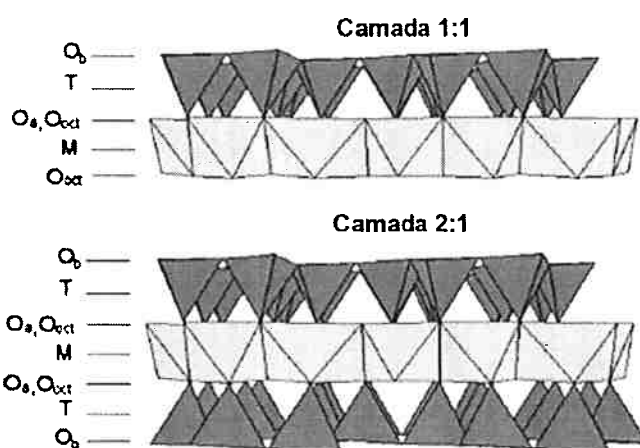


Figura 3 Modelos de estruturas de camadas 1:1 e 2:1 em que Oa, Ob e Ooct se referem as posições aniônicas basal, apical e octaédrica, respectivamente. M e T indicam cátions octaédricos e tetraédricos, respectivamente (adaptado de BRIGATTI et al. (2006)).

2.2.2 Propriedades

Argilas apresentam granulometria de 2-20 μm , com grãos de morfologias diversas, sendo estas responsáveis pela variação da superfície específica e, conseqüentemente, da viscosidade e plasticidade da mesma.

Entre outras propriedades mais significativas das argilas temos a capacidade de troca catiônica resultante da interação das duas camadas geradoras de uma estrutura eletricamente neutra ou carregada negativamente em decorrência da substituição de cátions Al^{3+} e Mg^{2+} por cátions de cargas menores ou lacunas. Tal característica é responsável pelo inchamento e aumento da plasticidade do material em meios úmidos, por exemplo.

2.2.3 VMF1

A argila utilizada no presente estudo é resultante da purificação de uma amostra crua denominada VM originada de Vitória da Conquista no nordeste Brasileiro. O processo de obtenção foi realizado por via úmida, em água, sendo inicialmente desagregada manualmente, seca a 60° C e peneirada por peneira <200 mesh.

Análise de difração de raios X, revela composição de VMF1: montmorilonita (pico $d_{001}=15,2\text{\AA}$), caulinita (picos $d_{001}=7,12\text{\AA}$ e $d_{002}=3,56\text{\AA}$) (Figura 7). Além disso, VMF1 apresenta granulometria $20,55 \pm 7,09 \mu\text{m}$, coloração rósea devido a presença de compostos férricos (não detectados a partir do DRX), e valores de inchamento superiores a da amostra crua (SILVA-VALENZUELA, 2012).

2.3 Nanocompósito

Nanocompósitos constituem uma nova classe de material que apresentam ao menos uma das dimensões na escala nanométrica e atuam como enchimento/reforço a uma matriz. O objetivo da associação é gerar produtos com melhora de qualidades mecânica, térmicas e/ou químicas.

No caso da argila, apenas uma das dimensões é nanométrica e a interação com o polímero pode gerar três tipos de estruturas (Figura 4).

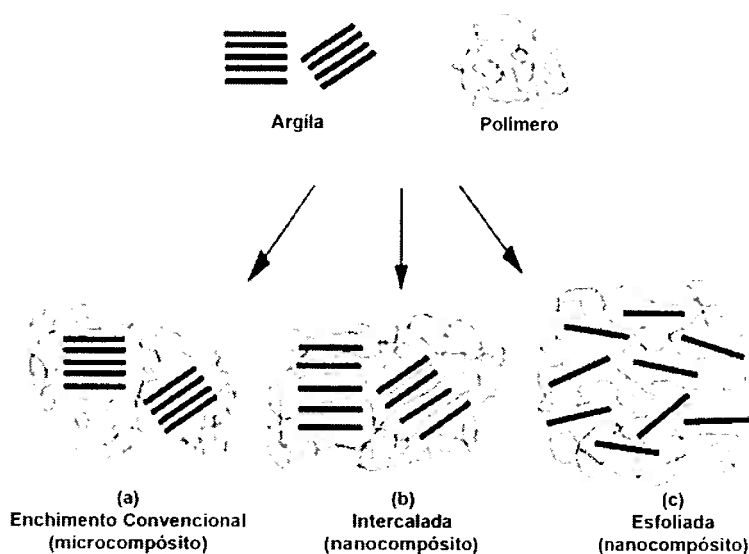


Figura 4 Estruturas obtidas na produção de Nanocompósitos Polímero-Argila (adaptado de RUIZ-HITZKY e VAN MEERBEEK, 2006)

No caso de nanocompósitos polímero-argila, a fase contínua é o polímero e a argila a descontínua com uma única dimensão na escala nanométrica. A interação entre os materiais pode ocorrer de três formas, dependendo dos materiais utilizados e do método de preparação:

- a. Enchimento Convencional: o polímero é incapaz de intercalar com as lamelas de silicato, consequentemente a argila age como um enchimento convencional sem que haja alterações significativas das propriedades.
- b. Intercalada: ocorre a intercalação de pelo menos uma cadeia polimérica entre uma das camadas de silicato, resultando em uma estrutura ordenada em que polímero e argila se alternam.
- c. Esfoliada: polímero é capaz de dispersar lamelas de argila, aumentando o espaço interlamelar

A estrutura pode ser caracterizada por difração de raio-X ou ainda por microscopia eletrônica.

Os nanocompósitos esfoliados despertam maior interesse já que apresentam maior área de contato entre polímero e a argila, provocando um aumento de interações com consequente alteração de propriedades mais significativas (RUIZ-HITZKY e VAN MEERBEEK, 2006).

2.3.1 Síntese

As principais técnicas para síntese de nanocompósito são:

- a. Intercalação direta via solução: produção de nanocompósitos intercalados. Uma solução polimérica e uma dispersão de argila são inicialmente preparadas a partir de um solvente orgânico. Sob agitação a primeira é adicionada a segunda, permitindo um aumento da mobilidade do polímero entre as lamelas da argila viabilizando interação. Por fim, nova solução é seca e o novo material é obtido.
- b. Intercalação por fusão: consiste em submeter uma mistura do polímero com argila tratada organicamente, a temperaturas ligeiramente superiores à de fusão do primeiro permitindo melhor mobilidade das cadeias.
- c. Polimerização *in situ*: basicamente é o inchamento da argila com o monômero seguida da ação de um catalisador que promove a polimerização em que as lamelas de argilas permanecem intercaladas pelas novas cadeias formadas (SINHA RAY e OKAMOTO, 2003).

A granulometria das partículas adicionadas deve ser considerada em todos os casos, uma vez que quanto menor o tamanho do reforço, maior é sua tendência a aglomeração. Portanto, no caso de certas argilas, deve haver uma etapa inicial para a geração de cátions nos silicatos na região superficial das lamelas para promover melhor interação com os monômeros, oligômeros ou polímeros. Métodos alternativos a esse são o uso de um surfactante para redução da energia de interação surfactante-superfície argila e surfactante-polímero, aumentando energia de interação superfície argila-polímero, ou pela aplicação de forças de cisalhamento durante o processo de síntese, ou, por fim, pela adição de compatibilizante em bloco. Estudos revelam que os diferentes métodos produzem nanocompósito com diferentes propriedades mecânicas devido à diferença de relação polímero-argila estabelecida por cada um deles (FISCHER, 2003).

2.3.2 Propriedades

A modificação de propriedades dos nanocompósitos está relacionada principalmente à interação interfacial entre a matriz e silicatos, pois quanto mais forte é a interação, maior será a melhoria nas propriedades. A Figura 5 mostra interação dos componentes segundo o grupo do aditivo. É possível perceber que argilas do grupo esmectita compartilham maior área superficial com as cadeias poliméricas, portanto, alterações devem ser mais expressivas.

A intercalação das lamelas de argila reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, que acabam por gerar as seguintes alterações: redução da permeabilidade a gases e líquidos,

ou seja, aumento das propriedades de barreira do polímero e, por conseguinte, o aumento da capacidade de retardar chamas; redução da presença de cristais, causando a elevação da estabilidade térmica e da condutividade elétrica; formação de pontes de hidrogênio que elevam módulo de Young e a elasticidade.

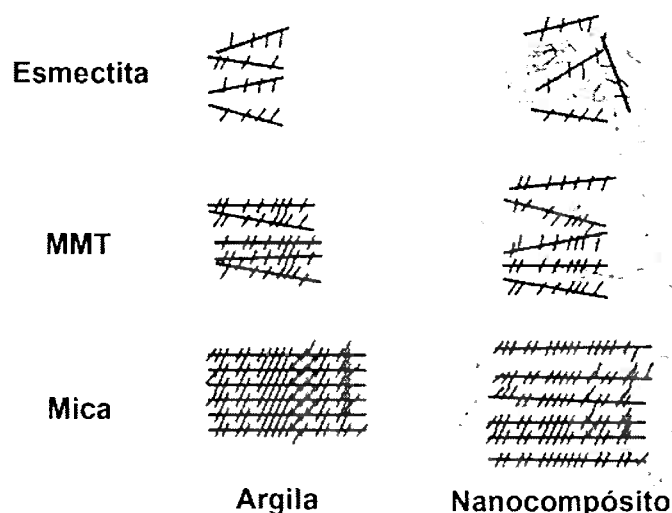


Figura 5 Representação Esquemática da estrutura dos nanocompósitos obtidos a partir dos três tipos de argila. (SINHA RAY e OKAMOTO, 2003)

Além disso, demonstra-se que a presença de grupos hidroxilas terminais nas lamelas de silicato podem vir a aumentar a biodegradabilidade do nanocompósito (SINHA RAY e OKAMOTO, 2003).

2.4 Microcápsulas

Microcápsulas são compartimentos esféricos, ocos ou não, de escala micrométrica capazes de serem carregados com substâncias químicas ou biológicas. Podem ser produzidas a partir de polímeros como PLA (ácido polilático), PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PCL (policaprolactona) o crescimento do mercado de nanocompósitos elevou o interesse em suas aplicações principalmente na área farmacêutica.

2.4.1 Síntese

As microcápsulas podem ser obtidas a partir do método de emulsificação-difusão. Nele adiciona-se uma solução de nanocompósito à uma solução aquosa de um determinado dispersante sob vigorosa agitação mecânica. Subsequentemente, água deionizada em excesso é adicionada à emulsão ainda sob agitação. Por fim o solvente é descartado e as microcápsulas são purificadas via lavagem com água deionizada sendo centrifugadas e secas à vácuo (SILVA-VALENZUELA et al., 2010).

Vale destacar que a concentração do dispersante tem influência direta na eficiência do processo, na superfície e no tamanho das cápsulas. Estudos ainda apontam que o aumento da concentração promove uma redução do tamanho médio das estruturas obtidas (BRUNNER et al., 2011).

2.4.2 Aplicação

Atualmente sua principal aplicação é em tratamentos médicos que exigem ação prolongada dos medicamentos no organismo, viabilizando absorção mais rápida, redução da dosagem já que é aplicada diretamente no alvo do tratamento, maior eficiência e segurança, além da redução dos efeitos colaterais.

Ademais, apresenta potenciais usos nas indústrias de agroquímicos, cosméticos, engenharia genética, tratamentos de águas residuais, produtos de limpeza e aplicações componente adesivo, já que podem ser utilizados para encapsular enzimas, catalisadores, óleos, polímeros, adesivos, micro e nanopartículas inorgânicas, as partículas de látex, ou até mesmo células biológicas (SHISHATSKAYA et al., 2008).

3 Objetivo

O presente estudo visa a obtenção e caracterização de microcápsulas de um nanocompósito composto pelo polímero biodegradável Poli(butileno succinato-co-lactato) (PBSL) produzido pela Mitsubichi Chemical Corporation, com nome comercial GS PLA®, e por uma argila brasileira purificada (VMF1) proveniente da região de Vitória da Conquista (BA), cuja composição apresenta grupos esmectita e caulinita.

4 Materiais

A argila utilizada neste trabalho tem granulometria de $20,55 \pm 7,09 \mu\text{m}$, é classificada como sendo bentonita policatiônica, contendo em maior proporção montmorilonita e em menor proporção caulinita. Ainda apresenta elevada capacidade de adsorção de água e trocantiônica, de coloração rósea e é denominada pela sigla VMF1.

O polímero utilizado é o poli(butileno succinato co-lactato), produzido pela Mitsubishi Chemical® de nome comercial GS-PLA e abreviação PBSL (Lactato unidade de cerca de 3 % em mol , índice de fluidez (190 8C , 2,16 kg) de 25 g/10 min e densidade de 1,26). Solvente utilizado foi o Diclorometano P.A. (CH_2Cl_2), já como dispersante utilizou-se uma solução de álcool polivinílico (PVA) 1%.

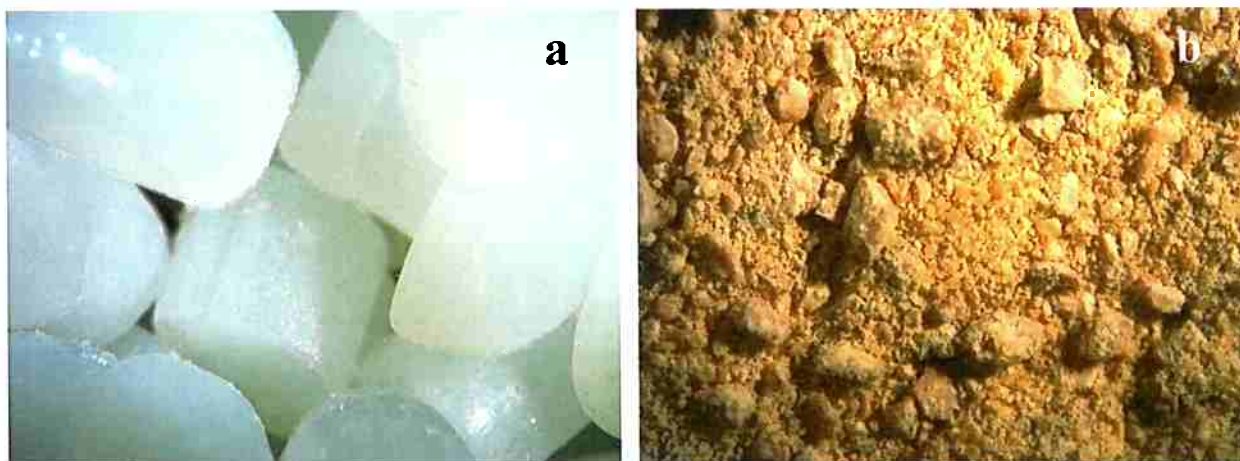


Figura 6 Espectroscopia das amostras de (a)PBSL e (b) VMF1 com aumento de 40x

5 Métodos

5.1 Preparação Nanocompósito

Inicialmente uma solução de 50mL de PBSL-5% e uma dispersão de 50mL de VMF1-0,5% em CH_2Cl_2 foram preparadas por agitação magnética (500 rpm) por 15 minutos, a 25° C. Em seguida a solução de nanocompósito foi obtida vertendo-se a solução de PBSL a dispersão de VMF1 sob agitação magnética (800 rpm) a 25° C. A nova solução permaneceu sob agitação por três horas e então em repouso por vinte horas.

5.2 Preparação de Filmes

Inicialmente uma solução de 50 mL de PBSL-5% em Diclorometano foi preparada por agitação magnética (500 rpm) por 15 minutos, a 25° C. Em seguida 2 mL e 10 mL da solução foram adicionadas a placas de Petri P5 e P6, respectivamente, e deixadas para secar ao ar.

Uma solução de nanocompósito foi preparada por agitação magnética (800 rpm) vertendo-se uma solução de PBSL-5% a uma dispersão de VMF1-0,5% por 3 horas a 25° C. Filmes foram preparados adicionando-se 2 mL e 10 mL em placas de Petri P5 e P6 e deixadas para secar ao ar.

A produção de filmes dos materiais visava a caracterização de propriedades do compósito e análise comparativa das propriedades dos materiais envolvidos.

5.3 Preparação Microcápsulas

Microcápsulas foram obtidas baseados na técnica de emulsificação-difusão, transferindo-se a solução do nanocompósito PBSL/VMF1 para uma solução de álcool polivinílico 1% com o auxílio de uma micropipeta de Pasteur sob agitação mecânica (1500 rpm) em um béquer. A mistura foi deixada em repouso por uma hora para completa deposição das microcápsulas no fundo do béquer. O sobrenadante foi retirado e o processo de lavagem das microcápsulas, com água, foi realizado em três etapas. Em cada uma delas inseriu-se 300 ml de água destilada gentilmente para então descartá-la cuidadosamente.

Por fim, as microcápsulas foram transferidas para um recipiente de Ágata e deixadas para secar ao ar sobre um agitador tipo gangorra, por 20 horas ou até estivessem totalmente secas.

Amostra de microcápsulas foi depositada em tubo com água destilada para análise de sua estabilidade no meio.

O mesmo processo foi repetido para preparação de microcápsulas de PBSL-5%.

5.4 Análise Difrátômetro de Raio-X(DRX)

O estudo foi efetuado através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator. As condições de análise para a obtenção das curvas foram: Tubo de Cu, energia 45 mA x 40 kV, faixa angular 2,5-90° (2 θ), passo angular 0,02°, com tempo /passo de 200 s.

5.5 Análise de Fluorescência de Raio-X(FRX)

As composições das amostras de argila bruta (VMF) e de sua fração de tamanho de grão (VMF3) foram analisadas pelo ensaio de fluorescência de raio-X (FRX) seguindo o método descrito por Mori et al. (1999), utilizando o espectrômetro WXRE sequencial Philips PW2400, com ânodo de ródio.

5.6 Análise Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Espectros vibracionais das amostras foram obtidos por meio da técnica de refletância total atenuada-Transformada de Fourier de Infravermelhos (ATR-FTIR), por um espectrômetro Nicolet Thermo IS5, no intervalo de 4000-400 cm⁻¹. Nesta técnica, a amostra pode ser analisada sem tratamento prévio.

5.7 Análise Estereomicroscópio

Caracterização morfológica foi realizada via análise em estereomicroscópio da marca Zeiss e modelo Stemi 2000-C no laboratório do conjunto Semi Industrial da Escola Politécnica da USP, com aumentos de 40x e 100x. Não foram necessários procedimentos para preparação das amostras.

5.8 Análise Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia de Raio-X (EDS)

Caracterização morfológica e de composição foram realizadas via análise em Microscópio Eletrônico de Varredura da marca FEI e modelo INSPECT F50 no laboratório do departamento de engenharia metalúrgica e de matérias da Escola Politécnica da USP com

aumentos de 150x, 300x, 500x, 1000x, 2500x e 10000x. Para viabilizar análise, amostras do polímero e do nanocompósito sofreram recobrimento metálico com ouro, porém para análise em EDS o pico desse componente foi desprezado.

5.9 Análise Termogravimétrica (ATG/DTG)

Análise termogravimétrica das amostras foi realizada no analisador térmico simultâneo STA 449 F3 Júpiter® da marca NETZSCH, na faixa de temperatura de 0° C a 1200° C em atmosfera de N₂.

6 Resultados e Discussão

6.1 Difratometria de Raio-X(DRX)

Na difratometria de Raio-X obtidos (Figura 7) pode-se caracterizar os principais picos da curva de VMF1 como $d_{001}=15,16 \text{ \AA}$ do grupo montmorilonita e $d_{001}=7,12 \text{ \AA}$ e $d_{002}=3,56 \text{ \AA}$ do grupo caulinita (SILVA-VALENZUELA et al, 2016). Enquanto para a curva obtida para o PBSL a partir dos estudos de Chen et al. (2011), é possível afirmar que é típica do copoliéster poli(butileno succinato), caracterizado pela ausência de picos em ângulos baixos associado a picos $d_{001}= 4,5 \text{ \AA}$ e $d_{002}=3,9 \text{ \AA}$.

A análise mais atenta da curva do nanocompósito revela um pequeno pico largo em $d_{001}=24.8\text{\AA}$ correspondente ao polímero intercalado entre as lamelas do argilomineral, isto é, a distância interlamelar aumentou de 15.16\AA , para 24.8\AA , evidenciando a obtenção de um nanocompósitos esfolhado parcialmente intercalado. Observa-se também um pico estreito e pouco intenso em $d_{001} = 7,1 \text{ \AA}$, correspondente à caulinita. A pouca intensidade desse pico evidencia uma possível intercalação do polímero na caulinita na forma esfoliada. Isto é, uma parte da caulinita teria sido intercalada na forma esfoliada, (sem pico no DRX) e parte não teria sido intercalada com pico em $7,1 \text{ \AA}$. Não se observou pico acentuado para o quartzo.

Anteriormente estudos foram realizados a respeito do reforço de matrizes poliméricas com MMT e K separadamente, contudo nenhum deles relatou a preparação de nanocompósitos com ambos os componentes.

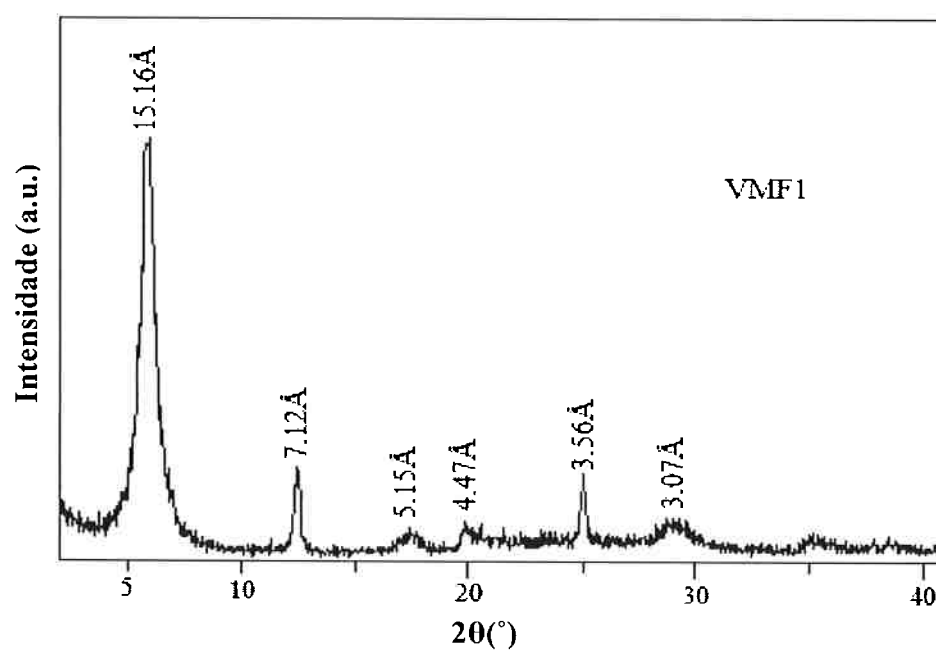
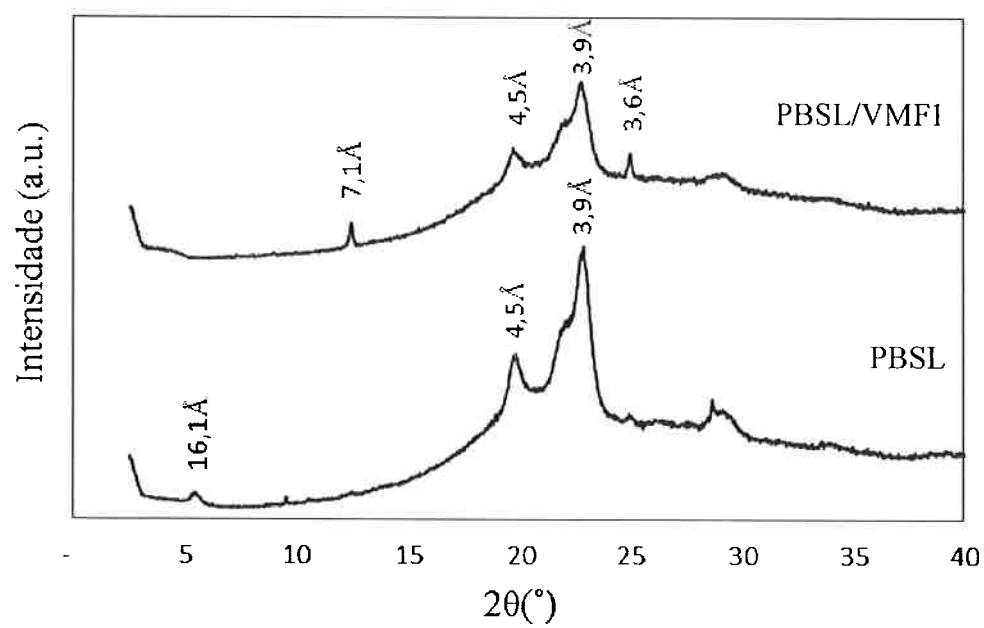


Figura 7 Curvas de difratometria das amostras de PBSL, PBSL/VMF1 e VMF1(adaptado de Silva-Valenzuela, 2012)

6.2 Fluorescência de Raio-X(FRX) e Espectroscopia de energia de Raio-X (EDS)

O exame de fluorescência de Raio-X (FRX) revelou predomínio dos óxidos de silício, alumínio e ferro nas composições da argilas em seu estado bruto (VM) e em sua fração de tamanho de grão (VMF1) (Tabela 2), vale também observar que a segunda apresenta percentuais de óxidos de titânio e sódio significativamente menores que a primeira.

Tabela 2 Composição amostras de argila bruta(VM) e da fração de tamanho de grão (VMF1) obtidos pela análise de FRX

VM(%) VMF1(%)			VM(%) VMF1(%)			VM(%) VMF1(%)		
SiO₂	51,7	51,7	TiO₂	0,336	0,138	K₂O	0,046	0,033
Al₂O₃	22,5	23,3	SO₃	0,247	0,044	NiO	0,023	0,030
Fe₂O₃	7,08	6,81	CaO	0,148	0,134	CuO	0,018	0,020
MgO	3,93	4,01	Cl	0,145	0,026	P₂O₅	0,008	0,006
Na₂O	0,444	0,152	Cr₂O₃	0,111	0,113	LOI	13,4	13,5

Comparando tal composição com aquela obtida a partir de uma análise de EDS do filme de uma amostra de nanocompósito (Figura 8), nota-se a presença de picos correspondentes aos átomos de silício, alumínio, ferro e oxigênio característicos de VMF1, demonstrando a ocorrência da formação do nanocompósito polímero/argila.

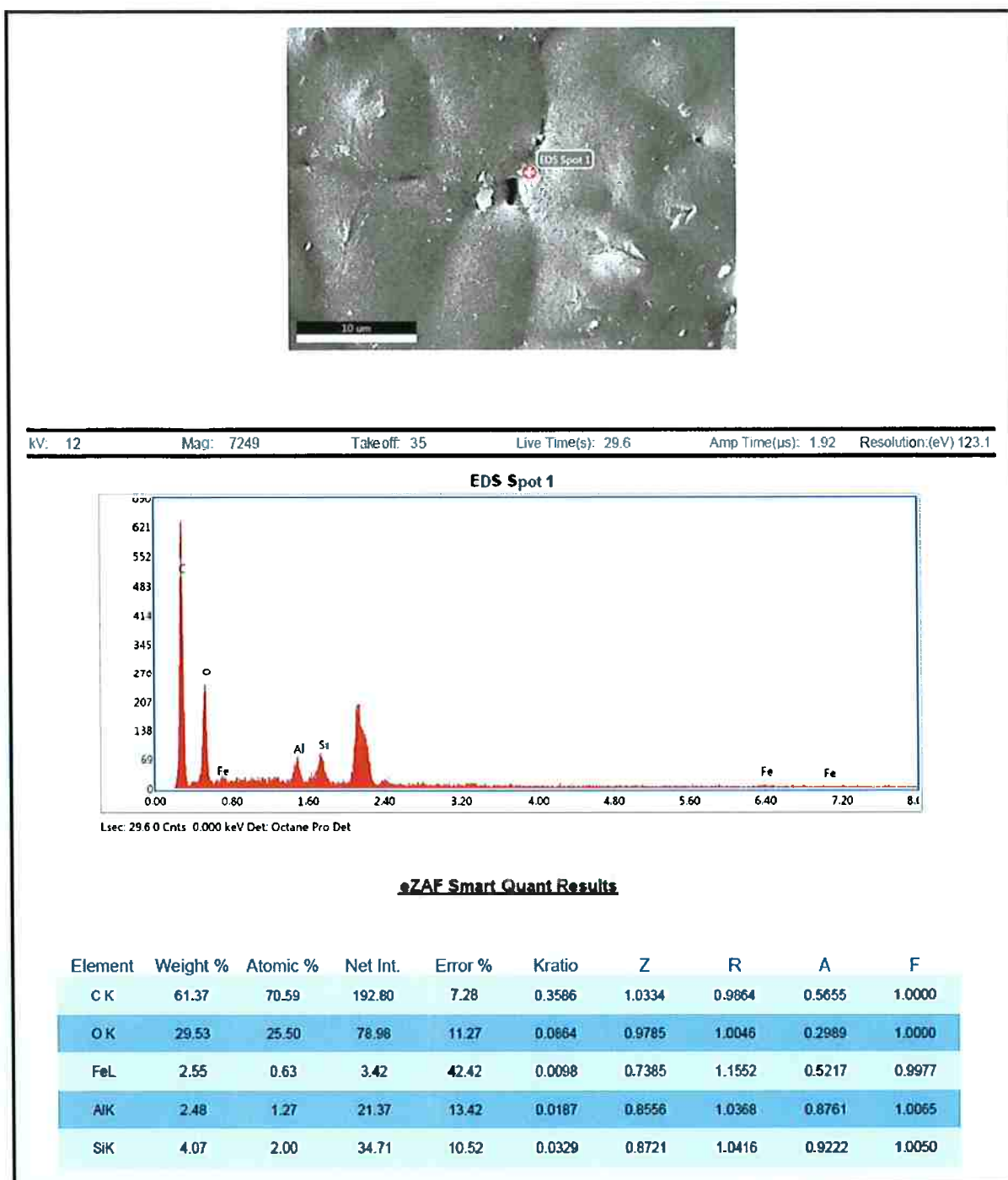


Figura 8 Composição do filme de nanocompósito PBSL/VMF1 obtida pela análise de EDS.

6.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Figura 9 apresenta o espectro de FTIR das amostras de VMF1, PBSL e do nanocompósito PBSL/VMF1. Segundo Farmer (1974), os picos característicos dos silicatos estão presentes nas faixas de comprimento de onda de $3400\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ graças a vibração do estiramento de ligações OH.

A amostra de VMF1 apresenta picos nos intervalos citados uma vez que o grupo hidroxila é o principal grupo presente nos seus componentes. Mais especificamente:

- Fração Caulinita: comprimentos 3690 cm^{-1} em virtude do estiramento de hidroxilas na superfície da octaédrica, 3616 cm^{-1} devido aos grupos hidroxílicos presentes entre as folhas tetra e octaédricas (FARMER, 1974; MADEJOVÁ, 2003) e 1120 cm^{-1} referente ao estiramento de ligações Si-O;
- Fração Montmorilonita: comprimentos 3619 cm^{-1} associado a uma esmectita dioctaédrica com elevada quantidade de Al na folha octaédrica (MADEJOVÁ, 2003), 3400 cm^{-1} relativo a absorção de água típico de esmectitas (FARMER, 1974; MADEJOVÁ E KÖMADEL, 2001) e 989 cm^{-1} referente ao estiramento de ligações Si-O.

Os espectros para o polímero e o nanocompósito são semelhantes, exibindo dois picos distintos na região de $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-O em grupos CH_3 ; um pico mais intenso em 1710 cm^{-1} referente ao estiramento de ligações C=O; um segundo pico mais intenso em 1150 cm^{-1} de estiramento de ligações O-C-O; e outros menos expressivos nas regiões $1050\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ de estiramento de ligações C-O do grupo éster succinato e lactato (ABDERRAHIM et al., 2015). Um exame mais atento dos espectros, porém, revela uma pequena diferença na curva entre os picos 1150 cm^{-1} e 950 cm^{-1} onde um vale em PBSL torna-se um pequeno pico em PBSL/VMF1 no comprimento de onda 989 cm^{-1} ponto no qual o espectro de VMF1 apresenta pico de maior intensidade referente ao estiramento de ligação Si-O da montmorilonita.

Os picos mais relevantes estão contidos na Tabela 3.

Tabela 3 Principais picos presentes no espectro das amostras de VMF1, PBSL e do nanocompósito PBSL/VMF1

VMF1 (cm ⁻¹)	PBSL (cm ⁻¹)	PBSL/MMT-K (cm ⁻¹)
3690 (νO-H)	2940 (νC-H)	2940 (νC-H)
3616 (νO-H)	1710 (νC=O)	1710 (νC=O)
3400 (H ₂ O)	1329(νC-O)	1329(νC-O)
989 (νSi-O)	1151 (νC-O)	1151 (νC-O)
	1047 (νH)	1043 (νH)
	954 (νCO)	952 (νCO)

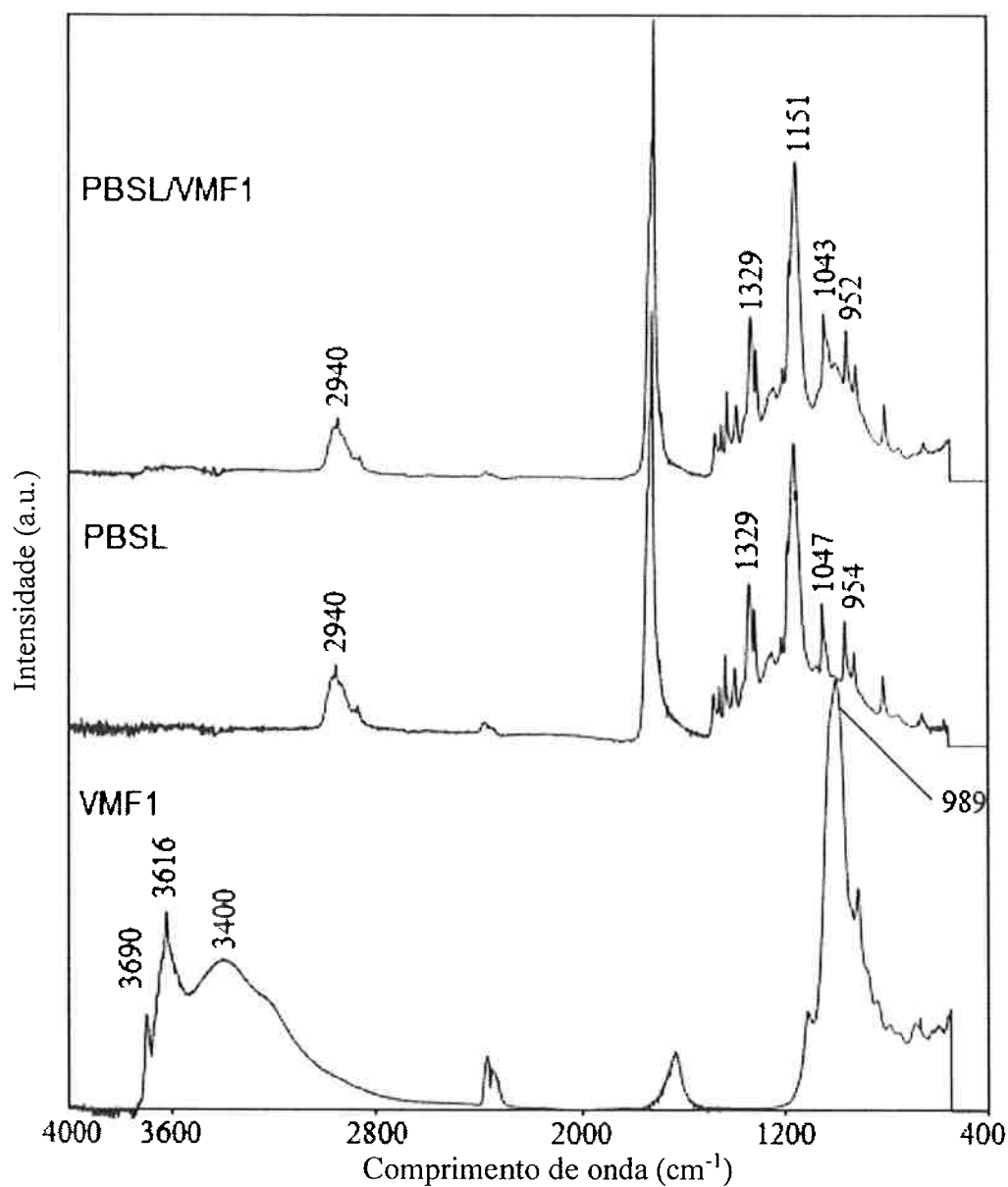


Figura 9 Espectro de Infravermelho obtido a partir das amostras de VMF1, PBSL e do nanocompósito PBSL/VMF1

6.4 Estereomicroscópio e MEV

A análise em estereomicroscópio das microcápsulas de PBSL/VMF1 em solução aquosa e após secagem indicam que o formato das mesmas é preservado (Figura 10), o que foi posteriormente confirmado pelas micrografias obtidas por MEV.

Uma investigação mais apurada das micrografias revela que as microcápsulas do polímero PBSL apresentam superfície rugosa e diâmetro médio contido no intervalo 50 μm -150 μm , prevalecendo cápsulas de tamanho maior que 89 μm (ca. 65%) (Figura 11a-11b), enquanto aquelas do nanocompósito, apesar de apresentar o mesmo intervalo de diâmetro médio, há um elevado percentual de cápsulas com diâmetro médio menor que 50 μm (ca. 69%) (Figura 11c-11d).

Em estudos anteriores realizado por Brunner et al. (2011) utilizando poli(succinato de butileno) (PBSu), poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e poli(tereftalato de butileno-co-adipato) (PBTA) na preparação de microcápsulas o autor observou que quanto mais elevada a concentração polimérica na solução, maior o tamanho das partículas obtidas. Contudo a distribuição de tamanho das mesmas é bastante irregular assim como seus formatos e superfícies. Levando tais considerações é possível afirmar que a intercalação de argila ao polímero PBSL foi responsável por aumentar sua estabilidade e gerar cápsulas menores, mais uniformes e com intervalo de distribuição de tamanho mais estreito.

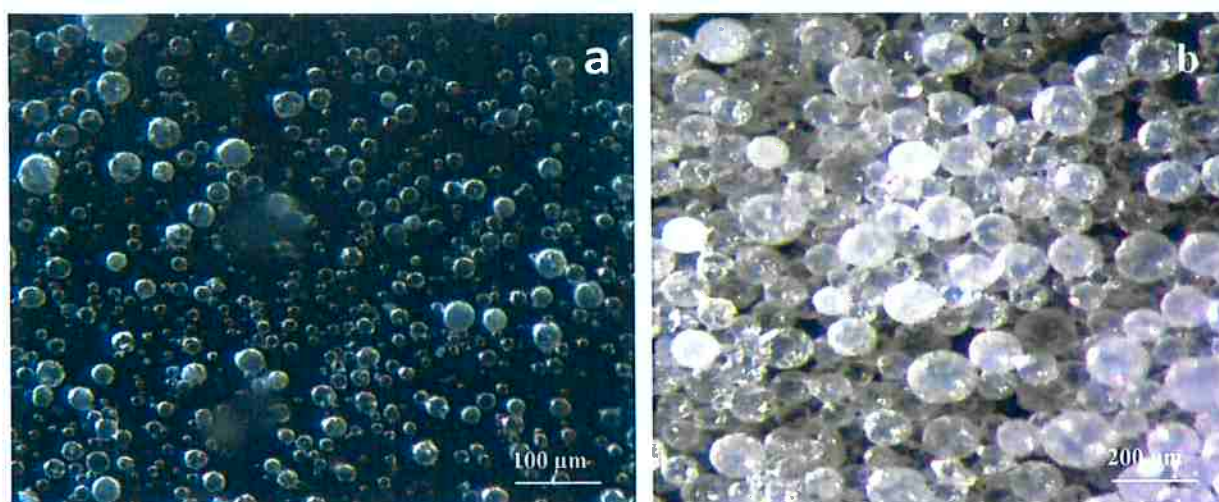


Figura 10 Estereomicroscopia Microcápsulas de PBSL/VMF1 (a) em água (100x) e (b) Secas (200x).

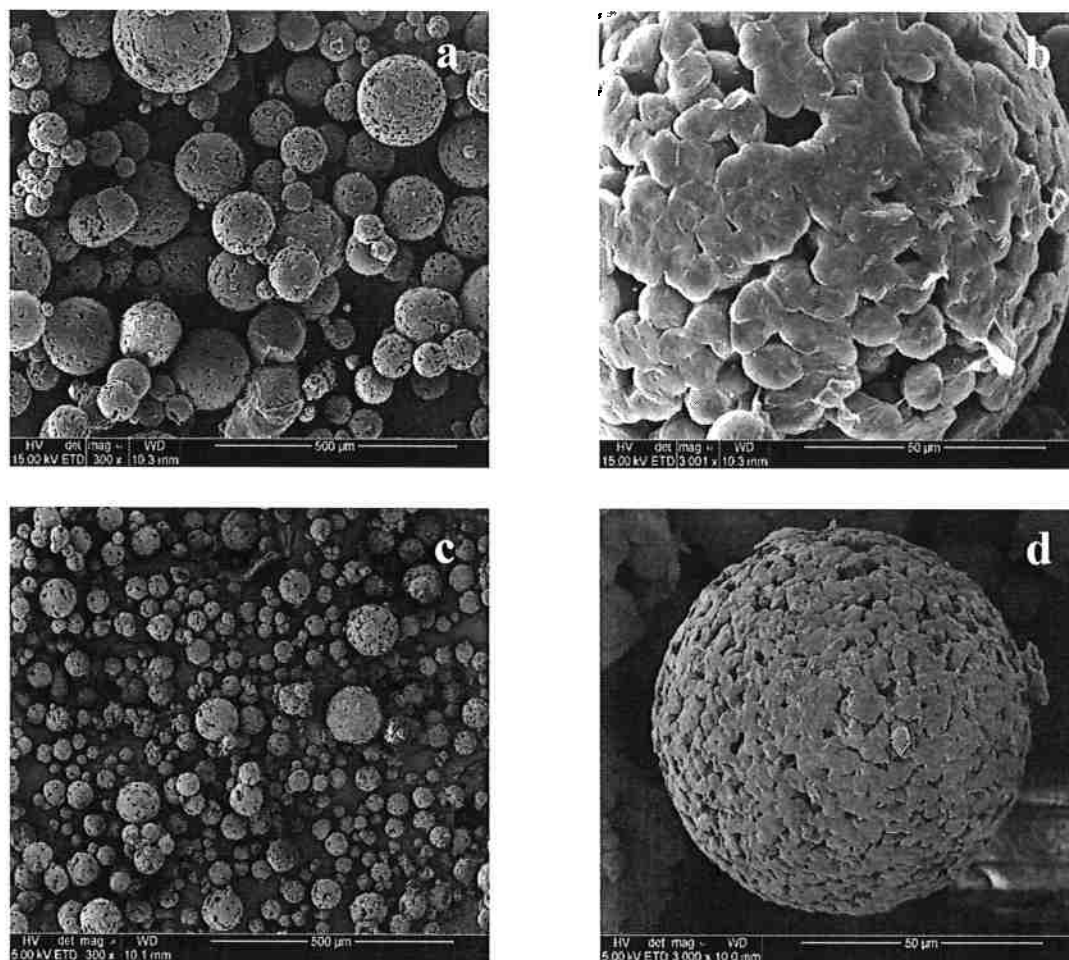


Figura 11 Microscopia Eletrônica de (a) Microcápsulas PBSL (300x), (b) Microcápsulas PBSL (3000x), (c) Microcápsulas PBSL/VMF1 (300x) e (d) Microcápsulas PBSL/VMF1 (3000x)

6.5 Análise Termogravimétrica(ATG)

A introdução de argila em matrizes poliméricas tende a aumentar a estabilidade térmica devido a criação de uma barreira pelas partículas da argila que reduz a permeabilidade de voláteis, dificultando a saída dos produtos de degradação (RAY, SINHA, 2003).

A análise das termogravimetrias obtidas (Figura 12 e 13) a partir das amostras de PBSL e de PBSL/VMF1, revela que o polímero apresenta temperatura de início de decomposição 380°C e máxima de 430°C, ocorrendo máxima velocidade de reação em 410°C. Enquanto o nanocompósito tem temperatura de início de decomposição 370°C e máxima 410°C, ocorrendo máxima velocidade de reação em 400°C. A amostra de PBSL/VMF1 apresenta uma perda de massa relativamente inferior a de PBSL devido a resíduos orgânicos advindos de reações das partículas de argila.

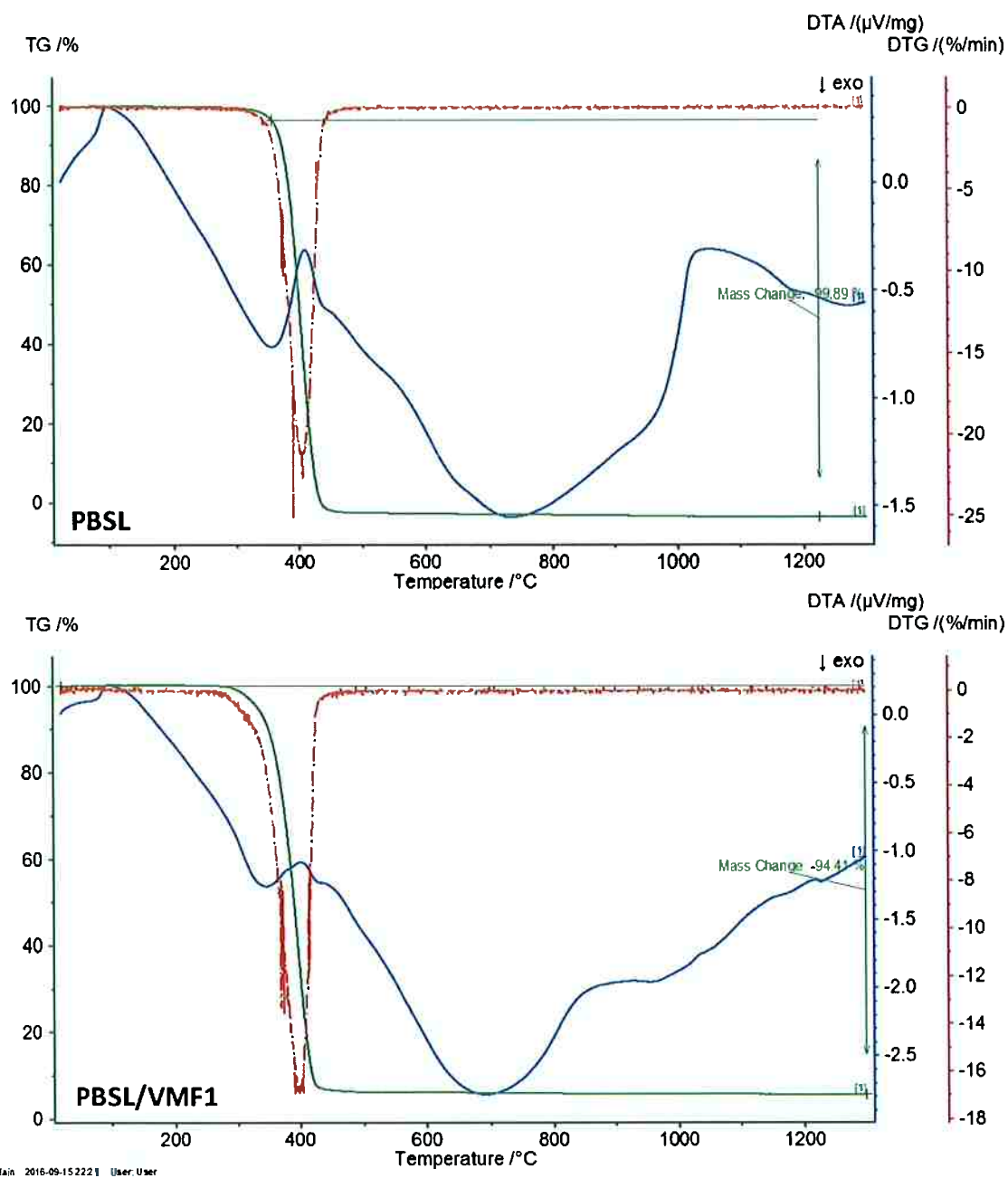


Figura 12 Termogravimetrias de amostras dos filmes de PBSL e PBSL/VMF1

Contrapondo estudos anteriores citados em Ray et al. 2003, a introdução de VMF1 ao polímero não gerou melhoria substancial da estabilidade térmica da matriz polimérica, mantendo a degradabilidade do material e não exigindo alterações significativas no seu processamento em indústrias já estabelecidas. Tal efeito pode ser atribuído as quantidades elevadas de caulim na argila utilizada.

Figura 13 sugere que a desidroxilação da argila ocorre em torno dos 400° C. Uma das consequências dessa reação pode ser percebida na curva de DTA do nanocompósito em que ocorre uma redução do pico presente na mesma temperatura na curva de PBSL. Outra diferença entre as curvas DTA de PBSL e PBSL/VMF1 na temperatura de 800° C advém de reações de componentes presentes na argila VMF1.

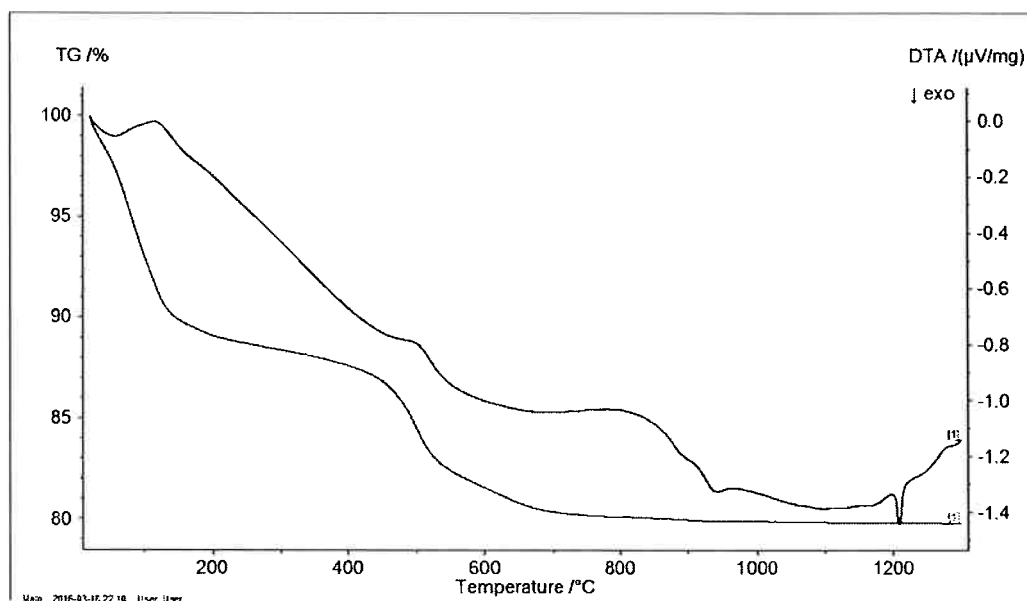


Figura 13 Termogravimetria da amostra de VMF1

7 Conclusão

As atividades realizadas pela presente pesquisa são capazes de concluir que a microestrutura do polímero PBSL e da argila VMF1 foram capazes de se intercalar produzindo um material nanocompósito, a partir do qual, pelo método de emulsificação-difusão, foram obtidas microcápsulas esféricas rugosas e uniformes de diâmetro médio entre 50-150 μm . Análises de FTIR, DRX, FRX e EDS são capazes de comprovar a interação das frações de montmorilonita e caulinita com a matriz polimérica.

As microcápsulas nanocompósitas obtidas apresentaram características diferentes em relação ao polímero original, tais como diâmetro médio menor, superfície menos rugosas, e relativa estabilidade em água.

A análise TGA/DTG, por outro lado, mostrou que a adição de argila à matriz polimérica não proporcionou ganhos significativos nas propriedades de degradação e térmicas do polímero. Isso pode ser atribuído a presença de caulim em elevada concentração na argila utilizada. Acredita-se que a organofilização da argila utilizada possa contribuir para melhorar essas propriedades. Esta seria uma perspectiva importante para dar continuação ao trabalho atual.

O nanocompósito PBSL/VMF1 mostrou-se um candidato potencial para a produção de microcápsulas para aplicações nas indústrias farmacêutica, cosmética e de tratamento de afluentes, representando mais um passo importante nos estudos referentes a polímeros biodegradáveis e aplicações de recursos naturais nacionais no desenvolvimento de novas tecnologia.

Referências

ABDERRAHIM, B.; ABDERRAHMAN E.; MOHAMED, A.; FATIMA, T.; ABDESSELAM, T.; KRIM, O. Kinetic Thermal Degradation of Cellulose, Polybutylene Succinate and a Green Composite: Comparative Study. *World Journal of Environmental Engineering*, n. 3, p. 95-110, 2015.

ABIPLAST REPORT 2014

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. *Developments in Clay Science*, v. 1, n. C, p. 1–18, 2006.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, v. 1, n. C, p. 19–86, 2006.

BRUNNER, C. T. et al. Performance of biodegradable microcapsules of poly(butylene succinate), poly(butylene succinate-co-adipate) and poly(butylene terephthalate-co-adipate) as drug encapsulation systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 84, n. 2, p. 498–507, 2011.

FARMER, VC. The layers silicates; The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London. 1974.

FISCHER, H. Polymer nanocomposites: From fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering C*, v. 23, n. 6-8, p. 763–772, 2003.

LICHENG, T; CHEN, Y; ZHOU, W; WI, J; YE, S. Synthesis of novel biodegradable poly(butylene succinate) copolyesters composing of isosorbide and poly(ethylene glycol). *Journal of applied polymer science*, n. 121, p. 2291-2300, 2011

MADEJOVÁ, J; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals*, 49, p. 410-432, 2001.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, p. 1–10, 2003.

MORI, P.E.; REEVES, S.; CORREIA, C.T; HAUKKA, M. Development of a fused glass disc xrf facility and comparison with the pressed powder pellet technique at instituto de geociências, São Paulo University. *Revista Brasileira de Geociências*, 29, p. 441-446, 1999.

RUIZ-HITZKY, E.; VAN MEERBEEK, A. Chapter 10.3 Clay Mineral– and Organoclay– Polymer Nanocomposite. v. 1, n. 05, p. 583–621, 2006.

SHEN, L.; HAUFE, J.; PATEL, M. K. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. *Group Science, Technology and Society*, n. June, p. 41, 2009.

SHIBATA, M.; INOUE, Y.; MIYOSHI, M. Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(l-lactide) with poly(butylene succinate-co-l-lactate) and poly(butylene succinate). *Polymer*, v. 47, n. 10, p. 3557–3564, 2006.

SHISHATSKAYA, E.; VOINOVA, O.; GOREVA, A.; MOGILNAYA, O.; VOLOVA; T. Biocompatibility of polyhydroxybutyrate microspheres: in vitro and in vivo evaluation. *Journal of Materials Science: Materials Medicin*, v.19, p.2493-2502, 2008.

SILVA-VALENZUELA, M. G, FABOZZI GA, CEBUKIN H, VALENZUELA-DÍAZ FR, WANG SH. Preparation and characterization of microcapsules from PBSL/VMF2 nanocomposite. In: *Charactrization of Minerals, Metals and Materials 2016* (eds. Ikhmayies SJ, Li B, Carpenter S, Hwang J-H, Monteiro SN, Li J, Firrao D, Zhng M, Peng Z, Escobedo-Diaz JP Bai C), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.

SILVA-VALENZUELA, M. G. et al. Nanocomposite Microcapsules from Powders of Polyhydroxybutyrate (PHB) and Smectite Clays. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 794–798, 2010.

SILVA-VALENZUELA, M. G. et al. Purification and Characterization of a Natural Brazilian Clay Blend. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1439–1443, 2012.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.