

## CAPÍTULO 26

### CARACTERIZAÇÃO POR DRX DE BIOCOPÓSITOS A BASE DE PLA CARREGADOS COM RESÍDUOS DO CAROÇO DE MANGA E NANO-ORGANO-MONTMORILONITA

Data de submissão: 03/02/2021

Data de aceite: 26/02/2021

**Renata Nunes Oliveira**

Programa da Pós-graduação em Engenharia

Química- PPGEQ/DEQ/UFRRJ

<http://lattes.cnpq.br/9026953896544145>

<https://orcid.org/0000-0001-9782-269X>

**Reiner Neumann**

Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

<http://lattes.cnpq.br/1230787582936458>

<https://orcid.org/0000-0002-6261-7140>

**Edla Maria Bezerra Lima**

Embrapa Agroindústria de Alimentos;

<http://lattes.cnpq.br/5203027472517355>

<https://orcid.org/0000-0002-6529-3399>

**Antonietta Middea**

Centro de Tecnologia Mineral – CETEM

<http://lattes.cnpq.br/0641524479927336>

<https://orcid.org/0000-0002-0191-5726>

**Jessica Fernandes Pereira**

Centro Universitário Estadual da Zona

Oeste – UEZO

<https://orcid.org/0000-0003-1199-3813>

**Ingrid Cristina Soares Pereira**

Departamento de Engenharia Química –

UFRRJ

<http://lattes.cnpq.br/9041880891521736>

<https://orcid.org/0000-0003-1326-1667>

**Natália Rodrigues Rojas dos Santos**

Departamento de Engenharia Química –

UFRRJ

<http://lattes.cnpq.br/1765717148553325>

<https://orcid.org/0000-0002-8774-615X>

**RESUMO:** A agroindústria do suco de manga gera uma grande quantidade de resíduos, como o caroço de manga. O objetivo deste trabalho é a caracterização da estrutura cristalina de diversos biocompósitos desenvolvidos a base desses resíduos, em matriz de Poli (ácido láctico) (PLA), com adição ou não de nanocargas de organo-argilominerais para desenvolvimento de embalagens de alimentos, por casting. A técnica de difratometria de raios-x (DRX) foi eficiente para identificar: a) os argilominerais montmorilonita (bentonita) presentes na fração argila e validar o processo de organofilização necessário para compatibilizar as cargas entre o argilomineral e a matriz de PLA, b) degradação cristalina do PLA comercial pela dissolução por clorofórmio durante o processamento por *casting*, c) aumento da cristalinidade

devido a interação do PLA com as nanocargas da montmorilonita organofilizada, d) comportamento inerte da casca e amêndoa do caroço de manga com o PLA, que manteve suas características semi-cristalinas inalteradas, ampliando a fase amorfa na estrutura dos biocompostos desenvolvidos. Conclui-se que a organofilização das montmorilonitas, utilizada como carga de reforço, foi eficiente para aumentar a cristalinidade dos biocompósitos de PLA quando utilizados com ou sem os resíduos da casca e amêndoa do caroço de manga por *casting*.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biocompósito. Organo-argilominerais. PLA. DRX. Manga.

## XRD CHARACTERIZATION OF PLA BIOCOPPOSITES LOADED WITH MANGO SEED RESIDUES AND NANO-ORGANO-MONTMORILLONITE

**ABSTRACT:** The mango juice industry is responsible for a considerable amount of residues, e.g. mango seeds. The goal of this work is the characterization of the structure of PLA-mango seed residues biocomposites (intended for packaging applications) produced by casting, with or without the addition of nano-organo-montmorillonite particles. The XRD technique identified that (a) there was montmorillonite particles in the original clay and it validated the organophilization process of the clay in order to make it compatible with the PLA matrix; (b) PLA degradation by its dissolution in chloroform in order to process it by casting; (c) Increased crystallinity due to interactions between PLA-nano-organo-montmorillonite clay; (d) inert behaviour of the mango seeds fibers and almond (core) when blended with PLA, which kept its semi-crystalline characteristics unaltered. Nonetheless, the presence of mango components enhanced the amount of amorphous phase of the biocomposites. It can be concluded that the organophilization of montmorillonite clay, used as reinforcing filler, was efficient to increase the crystallinity of PLA biocomposites when used with or without the residues of fibers and almond (core) of the mango by casting.

**KEYWORDS:** Biocomposite. Organo-clay. PLA. DRX. Mango.

## 1 INTRODUÇÃO

O processo produtivo no campo e, principalmente o de beneficiamento industrial do suco de manga e outros subprodutos produzem um rejeito representado pelas cascas e caroços que compõem o resíduo correspondente a 40 % do peso total da fruta (Lobo e Lemos Silva, 2003).

Atualmente, devido à quantidade de rejeito, busca-se a substituição do plástico sintético (polímero advindo do petróleo) por novos materiais que tenham a mesma resistência e razão custo-benefício, para tanto, estudam-se os polímeros naturais modificados, em especial biocompósitos / nanocompósitos poliméricos com argilominerais (PCN) adicionado de fibras vegetais como carga de reforço. Nesses

materiais, a interação sinérgica entre as fases orgânicas e inorgânicas podem dar origem a materiais com novas propriedades diferentes daquelas dos materiais originais. A interação por intercalação destes polímeros em nanoescala é promovida principalmente pela elevada superfície específica das nano-cargas, o que produz materiais com melhor resistência mecânica, maior estabilidade térmica, resistência a riscos e danos, a barreira de gás e resistência às chamas. Muitas pesquisas utilizam argilas sintéticas tais como a laponite, uma hectorite de composição  $\text{Na}_{0.7}[(\text{Mg}_{5.5}\text{LiO}_4)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$ , que segundo alguns estudos apresenta algumas vantagens sobre as argilas naturais, como por exemplo a ausência de impurezas (sílica, óxidos de ferro, carbonatos, etc) e fórmula química bem definida (Aquada et al., 2012).

Estabelecer uso para este volume de resíduo gerado pela atividade da mangicultura tem sido um desafio que pesquisadores têm enfrentado no Brasil e no mundo e, na Embrapa vem se desenvolvendo o projeto “*Desenvolvimento de biomateriais nano estruturados a partir de caroço de manga adicionados de argilominerais, PHB e PLA*”, (EMBRAPA, 2014) em parceria com o Centro de Tecnologia Mineral – CETEM e a Engenharia de Materiais da UFRRJ que visa o uso dos resíduos da agroindústria da manga em mistura com nano organo-argilominerais em matriz de Poli(ácido láctico) (PLA) também. O presente trabalho tem como objetivo o estudo da cristalinidade pela técnica de difratometria de Raios-X (DRX) dos biocompósitos desenvolvidos em mistura de casca e amêndoa do caroço de manga e de organo-argilominerais como carga em matriz de PLA.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Para manufatura dos biocompósitos utilizou-se PLA (L175\*, Corbion Purac®), resíduos de caroço de manga (frações do caroço de manga obtidas a partir de 360 Kg de manga espada despolpada termicamente gerando 41 Kg de caroço de manga. Os caroços de manga foram lavados em água corrente, secos em estufa de circulação de ar a 55 °C por 48 h, quebrados manualmente para separação da casca e da amêndoa; redução de cada fração por moagem e remoagem (<1 mm) - moinho de faca/martelo TREU sem tela) e material argiloso (50 g da Terra Fina das camadas Chocolate e Bofe da Mina Morro Branco/RN, onde inicialmente se recolheu, sobre lavagem, o material passante na peneira de 270 mesh (53 µm). O material recolhido por densimetria (Lei de Stokes) foi separado, sendo a fração argila concentrada e a fração silte descartada (Lima, 1994). A fração argila concentrada foi seca em liofilizador (Edward Pirani 501 de 6l). Para identificar o tipo de argilomineral presente, a amostra foi glicolada com etileno glicol por 12 h, calcinada a 550

°C em mufla por 1h para determinar a distância interplanar segundo o método de Bragg (Lima, 1994) na análise de DRX e, organofilizada para se tornar compatível com a matriz polimérica utilizando um sal quartenário de amônio, brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), usando uma concentração acima de sua concentração micelar crítica (CMC), (Middea et al., 2017).

O desenvolvimento dos biocompósitos por Casting se processou pela dissolução de (8 g) de PLA em (52 mL) clorofórmio PA (Merck), sob agitação e, quando dissolvido, adicionou-se as frações do caroço de manga e dos argilominerais nas proporções de (0,7 g) em mistura. Todas as matérias primas em estado natural e tratado e os biocompósitos tiveram sua estrutura cristalina caracterizados no equipamento de difração de Raios-X Bruker-AXS D8 Advance Eco D8, radiação Cu Ka (40 KV/25 mA), variação angular  $2\theta = (2^\circ - 40^\circ)$ , com passos de  $0,01^\circ$  e detector LynxEye XE.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA E AMÊNDOA DO CAROÇO DE MANGA

O difratograma da amêndoa do caroço de manga caracteriza-a com uma estrutura semicristalina do tipo A por apresentar picos intensos nos espaços interplanares (d) em (5,9; 5,2 e 3,8) Å e para Mestres (Mestres, 1996) é classificado pela distância angular  $2\theta$  ocorrer em  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $18^\circ$  e  $23^\circ$ . Os difratogramas da casca do caroço de manga caracterizaram sua estrutura como sendo celulose do tipo II, com os picos característicos “ $2\theta$ ” situados entre os ângulos  $13^\circ \leq 2\theta \leq 15^\circ$  e  $18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$ , conforme Lengowski et al. (2013). Esta estrutura semicristalina é formada em 3 planos, onde parte das ligações intermoleculares de hidrogênio não são formadas (Wang e Wang, 2011) o que torna a energia livre dessa conformação menor e as ligações mais fáceis de serem quebradas. A forte correlação entre o tipo cristalino de celulose e sua cinética durante a hidrólise mostram uma melhor acessibilidade para a celulose II do que para a celulose I ( $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$  e  $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ ) e menor que para a sua fase amorfa.

#### 3.2 IDENTIFICAÇÃO E CARATERIZAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS NATURAIS E ORGANOFILIZADOS

Os argilominerais foram caracterizados como Montmorillonita do grupo da Esmectita e, comercialmente denominada Bentonita mediante as variações das distâncias basais segundo os tratamentos e tabelas de (Brindley e Brown, 1980), Tabela I.

Tabela I: Identificação da Montmorilonita pelo Método de Bragg

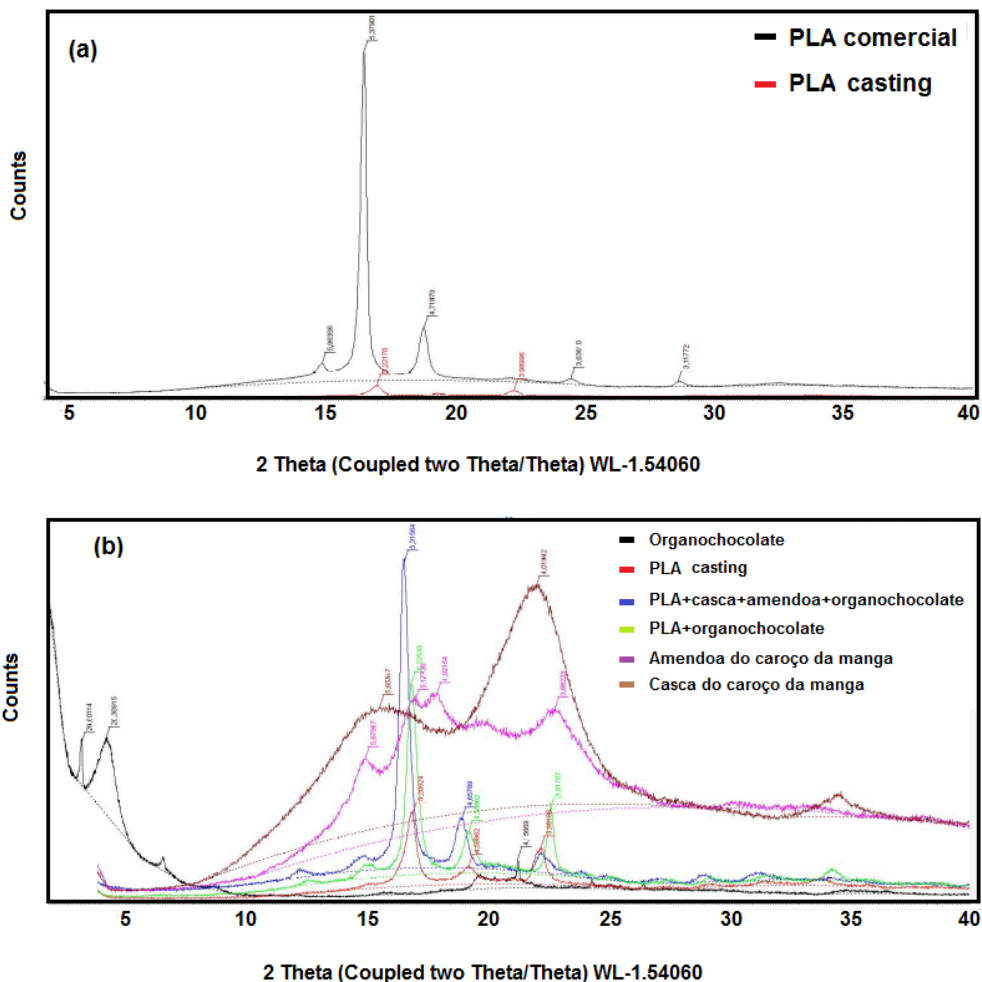
Argila	Distancia interbasal (Å) do pico principal			
	Natural	Glicolada	Aquecida ( <b>550°C</b> )	Organofilizada
Bofe	15,52	16,74	9,47	19,83
Chocolate	15,14	17,11	9,78	19,58

### 3.3 CARATERIZAÇÃO DOS BIOCOMPÓSITOS

A degradação da cristalinidade do PLA comercial foi significativa durante o processo de dissolução do PLA por clorofórmio (casting). Fato comprovado no difratograma pela diminuição da intensidade e modificação da distância interplanar do pico principal de (5,3790 Å) para (5,2217 Å), Fig.1a.

Os biocompósitos desenvolvidos com a casca (PLA+casca), amêndoa (PLA+amêndoa) do caroço de manga ou com ambos (PLA+casca+amêndoa), tiveram apenas implementação da fase amorfa nos difratogramas dos biocompósitos sem modificação da distância basal do pico principal do PLA e extinção dos picos da casca e da amêndoa. Os biocompósitos desenvolvidos com cargas das nano-organo-montmorilonitas (PLA organobofe) e (PLA+organochocolate) tiveram sua fase cristalina intensificada com os difratogramas apresentando aumento da intensidade e modificação da distância basal do pico principal do PLA de (5,2092 Å) para (5,2253 Å) com eliminação do pico principal da nano-organochocolate (20,3091 Å) e a fase amorfa quase inalterada, Fig. 1.b, demonstrando perfeita interação química e cristalográfica entre o PLA e as nano-organo-montmorilonitas durante o casting. Já os biocompósitos desenvolvidos a base de (PLA+casca+amêndoa+organobofe) e (PLA+casca+amêndoa+organochocolate) tiveram ambas as fases (cristalinas e amorfas) intensificadas com a mudança de posição do pico principal do PLA de (5,2253 Å) para (5,3156 Å) com colapso dos picos principais da nano-organo-montmorilonita, da amêndoa e da casca, Fig. 1.b.

Figura 1: **a)** difratograma do PLA comercial (preto) e após casting (vermelho); **b)** difratogramas das matérias-primas: bentonita organochocolate (preto); amêndoa (rosa); casca do caroço de manga (marrom) e dos biocompósitos: PLA casting (vermelho); PLA+ casca+ amendoa+ bentonita organochocolate (azul) e PLA+ bentonita organochocolate (verde).



#### 4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados pode-se concluir que o processo de organofilização das montmorilonitas presentes nas bentonitas das amostras organochocolate e organobofo foi efetivo e que a possibilidade da montmorilonita organofilizada ser usada como cargas de reforço no desenvolvimento de biocompósitos de PLA é promissor, inclusive se acrescida dos resíduos da casca e amêndoa do caroço de manga por casting.

## REFERÊNCIAS

Aquada, F.A., Mattoso, L.H.C., Longo, E. **Análises por DSC e propriedades de processamento de nanocompósitos baseados em argila laponita**. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 6, 2012, Fortaleza, Embrapa Agroindústria, p. 294-296. 2012. <http://www.alice.cnptia.embrapa.br/handle/doc/934071>.

Brindley, G.W., Brown, G. **Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification**. 2<sup>th</sup> ed. Mineralogical Society, 1980. 495p.

EMBRAPA: Projeto SEG 03.14.001.00.00 **Desenvolvimento de biomateriais nano estruturados a partir de caroço de manga adicionados de argilominerais e poli(3-hidroxibutirato) – PHB**, 2014, Documento Interno.

Lengowski, E.C., de Muniz, G.I.B, Nisgoski, S., Magalhães, W.L.E. **Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade**. Scientia Forestalis, Piracicaba, v. 41, n. 98, p. 185-194, jun. 2013.

Lima, E.M.B. **Caracterização química e mineralógica de perfis de alteração, em biotita-gnaise, no Município do Rio de Janeiro**. Tese Mestrado. Instituto de Geociências – UFRJ, Rio de Janeiro, 1994, 142p.

Lobo, A.R., Lemos Silva, G.M. **Amido resistente e suas propriedades físico-químicas**. Revista Nutrição, 2003. Campinas – SP, p.220.

Mestres, C. **A rapid method for determination of amylose content by using differential scanning calorimetry**. Starch/Starke, v.48, p. 2-6, 1996.

Middea, A., Spinelli, L.S., Souza Junior, F.G., Neumann, R., Fernandes, T.L.A.P., Gomes, O.F.M. **Preparation and characterization of an organo-palygorskite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial for removal of anionic dyes from aqueous solutions**. Applied Clay Science, vol. 139, pp. 45-53, 2017.

Wang, L., Wang, Y. **Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound**. Journal of Cereal Science, [s.l.], v. 39, n. 2, p.291-296, mar. 2004. Elsevier BV.