

Lodo Primário do Processamento de Papel como Carga em Compósito de Poli(ácido láctico): Propriedade Físicas, Térmicas e Mecânicas

Primary Sludge from Paper Processing as Filler in Poly(lactic acid) Composite: Physical, Thermal and Mechanical Properties

Lucas Franco Wrege,^{a,*} Rafael Marangoni^a

^aUniversidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, CEP 85040-167, Guarapuava-PR, Brasil.

*E-mail: lucaswrege@gmail.com

Recebido em: 6 de Abril de 2022

Aceito em: 10 de Abril de 2023

Publicado online: 5 de Junho de 2023

This article characterizes and evaluates the use of primary sludge from the paper industry as a filler in poly(lactic acid) polymer. To improve the matrix/filler interaction, chemical treatments were carried out in the primary sludge, using alkaline sodium hydroxide solution, nitric acid solution and citric pectin. The composites were made with 1, 3 and 5% (wt/wt%). The composites were characterized by thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), vibrational infrared spectroscopic analysis (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and mechanical tensile and flexure tests. Thermal analyzes indicate a reduction of up to 8.35% in the decomposition temperature of the composite. FTIR analysis indicated that there was no molecular interaction between polymer and filler. The morphological analyzes using SEM, demonstrated a better interfacial adhesion of the filler with the polymer in the sludge treated with pectin. The mechanical tensile tests showed an improvement in the maximum tensile stress of up to 1.77% and 5.48% in the modulus of elasticity. The maximum flexural strength had an increase of up to 5.76% in relation to the unloaded PLA and the flexural modulus had an increase of up to 10.42%.

Keywords: Poly(lactic acid); primary paper sludge; composite; kaolin; calcite; cellulose fiber

1. Introdução

O polímero Poli(ácido láctico) - PLA é um poliéster alifático, sintético, produzido pela polimerização do ácido láctico, obtido pela síntese química da lactonitrila ou pela fermentação bacteriana da glicose extraída de vegetais ricos em amido, como por exemplo o milho, a beterraba e a mandioca, considerados fontes renováveis. Possui características de biodegradabilidade e biocompatibilidade, sendo considerado uma alternativa a polímeros produzidos a partir de fontes fósseis, como o petróleo.¹

Porém, para algumas aplicações que demandem uma maior durabilidade e resistência térmica e mecânica, biopolímeros como o PLA não conseguem atender as demandas de indústrias de bens duráveis de consumo, como a automotiva e de produtos eletrônicos, pois a sua resistência a impactos e deformações é baixa, comparado a termoplásticos como Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), Polipropileno (PP) e a família das Poliamidas (Nylon®) além de uma baixa temperatura de transição vítrea, o que inviabiliza sua aplicação quando exposto a temperaturas elevadas.²

Buscando melhorar as propriedades deste polímero, recorre-se as técnicas de misturar outros polímeros ou elastômeros, biodegradáveis ou não, junto ao PLA, conhecidas como *blendas*.³⁻⁶ Outra possibilidade é introduzir um material de natureza diferente, como fibras ou minerais, dispersos numa matriz do polímero, formando os chamados compósitos.⁷⁻⁹ O material adicionado à matriz polimérica, é chamada de carga, podendo ser inorgânicas, geralmente de origem mineral, fibras sintéticas ou naturais e ainda pós metálicos.¹⁰

Estudos^{11,12} mostram que as indústrias de papel e celulose, produzem uma grande quantidade de resíduos durante o seu processamento e fabricação, sendo um dos principais resíduos gerados, o lodo primário, produzido durante o tratamento dos efluentes líquidos. O lodo primário, possui em sua composição, aproximadamente 40% de fibras de celulose e 60% de carga mineral, geralmente composta de calcita e caulinita. A reutilização destes resíduos tem efeito na redução de custos e diminuição de impactos ambientais, pois a quantidade de resíduo descartada em aterros é reduzida.¹³ As fibras de celulose e os minerais caulinita e calcita são dois materiais promissores para serem incorporados ao PLA, estudos citados acima demonstram que o uso deles

de forma independente, trouxeram melhorias na resistência mecânica, melhorando a capacidade de alongamento do material, influenciando na sua taxa de cristalização e na flamabilidade, reduzindo a sua capacidade de propagação de chamas.¹⁴⁻¹⁶

Este trabalho tem como objetivo, o estudo da utilização de lodo primário da indústria de papel e celulose como uma carga para o polímero poli(ácido láctico), tratamentos no lodo também foram realizados a fim de verificar sua compatibilidade com a matriz polimérica.

2. Materiais e Métodos

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico e foram utilizados sem tratamento prévio: hidróxido de sódio em micro pérolas P.A. (Neon); ácido nítrico P.A. 70% (Anidrol); pectina cítrica (Dinâmica); poli(ácido láctico) (4043D – Natureworks). O lodo primário da indústria papeleira foi obtido junto a uma empresa do ramo na região de Guarapuava-PR, Brasil.

2.1. Processamento do lodo primário

O lodo de papel, úmido, foi inicialmente particionado em uma massa de aproximadamente 250 g, e adicionado a um *becker* contendo 1 L de água ultrapura, homogeneizado utilizando agitador magnético, sem aquecimento, durante 10 minutos, seguido de uma centrifugação em frascos *falcon* de 50 mL, a uma rotação de 3500 rpm durante 3 minutos, a massa decantada foi então lavada novamente, este processo foi repetido cinco vezes, buscando eliminar impurezas que possam estar presentes no momento da coleta do lodo. O lodo lavado, foi separado e passou pelos processos de tratamento descritos na Tabela 1:

Tabela 1. Tratamentos realizados no lodo primário

Identificação	Tratamento Realizado
LW1	Lodo sem tratamento
LW2	Lodo com tratamento em NaOH
LW3	Lodo com tratamento em HNO ₃
LW4	Lodo com tratamento em pectina, massa decantada
LW5	Lodo com tratamento em pectina, suspensão coloidal

O tratamento básico, consistiu em deixar 50 g do lodo por 24 h em ação com uma solução 5% de hidróxido de sódio. O tratamento Ácido, consistiu em deixar 50 g do lodo reagindo por 24 h com uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de ácido nítrico. O tratamento com pectina, consistiu na preparação de uma solução de 5 g de pectina cítrica solubilizada em 500 mL de água pura, a temperatura ambiente, sendo 100 g do lodo adicionado posteriormente, reagindo por 24 h. O tratamento com pectina criou duas situações diferentes, durante o processo de centrifugação, uma pequena massa decantou e foi extraída, porém, uma grande parte formou

uma suspensão coloidal, impossibilitando sua separação pelo processo de centrifugação, optando-se então pela secagem em estufa da suspensão coloidal.

Após os processos de tratamentos especificados acima, o lodo ainda úmido foi particionado manualmente sobre um vidro relógio e seco em estufa (Roni Alzi, modelo RA-80), a uma temperatura média de 100 °C durante 24 h.

O lodo seco, passou então pelo processo de moagem, utilizando um moinho de esferas de aço, com diâmetros de 16 mm, com uma rotação dos rolos de 1000 rpm durante 24 h. O material resultante do processo de moagem, foi peneirado utilizando peneiras manuais da marca Bronzinox, com malhas *mesh* 35, 48, 65 e 100.

2.2. Processamento dos compósitos

O PLA utilizado, da marca NatureWorks®, modelo 4043D, em forma de *pellets*, foi mixado ao pó do lodo, manualmente, para uma melhor dispersão inicial, e posteriormente processado em uma misturadora por fusão, com porcentuais de massa/massa de 1, 3 e 5%. Na Tabela 2 encontra-se descrito o planejamento experimental e composição dos compósitos.

Tabela 2. Planejamento e composição dos compósitos

Identificação	Composição
LW00	100% PLA
LW11	Compósito com 1% de carga do lodo LW1
LW13	Compósito com 3% de carga do lodo LW1
LW15	Compósito com 5% de carga do lodo LW1
LW21	Compósito com 1% de carga do lodo LW2
LW23	Compósito com 3% de carga do lodo LW2
LW25	Compósito com 5% de carga do lodo LW2
LW31	Compósito com 1% de carga do lodo LW3
LW33	Compósito com 3% de carga do lodo LW3
LW35	Compósito com 5% de carga do lodo LW3
LW41	Compósito com 1% de carga do lodo LW4
LW43	Compósito com 3% de carga do lodo LW4
LW45	Compósito com 5% de carga do lodo LW4
LW51	Compósito com 1% de carga do lodo LW5
LW53	Compósito com 3% de carga do lodo LW5
LW55	Compósito com 5% de carga do lodo LW5

A massa mixada, foi particionada manualmente em partes menores, com tamanho semelhante aos *pellets* de PLA, para utilização na injetora hidráulica para formação dos corpos de prova. O processo de injeção consistiu na adição de 15 g do compósito no cilindro de aquecimento da injetora, com temperatura ajustada em 185 °C, aguardado um tempo de 15 minutos para a fusão do polímero e injetado em um molde a uma pressão de 40 BAR, com retenção de 5 segundos. A temperatura inicial do molde é de 25 °C, e após o processo de injeção, este é esfriado com ar

comprimido, para acelerar a solidificação da peça injetada. Os corpos de prova obtidos foram deixados em temperatura ambiente durante 48h, para uma estabilização térmica e de cristalização, antes de serem ensaiados.

2.3. Caracterização do lodo e compósitos

Os compósitos obtidos foram caracterizados termicamente com a técnica de termogravimetria utilizando o equipamento da marca PerkinElmer®, modelo STA6000, com faixa de temperatura de 30 a 600 °C, rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e utilização de atmosfera de ar sintético com um fluxo de 20 mL min⁻¹ e cadinho de platina. O lodo primário, com seus respectivos tratamentos, também foi caracterizado termicamente, utilizando o equipamento descrito anteriormente, com faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e utilização de atmosfera de ar sintético com um fluxo de 20 mL min⁻¹ e cadinho de platina.

As fases cristalinas do lodo primário e do compósito, foram determinadas através da difração de raios X, utilizando o equipamento da marca Bruker®, modelo D2 Phaser, com fonte de ânodo de cobre, $K_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, ângulo de varredura 2θ entre 5 a 70°, fenda de 0,1 mm e sem rotação da amostra. Para a análise dos difratogramas obtidos, obtenção dos dados cristalográficos e sua comparação com as cartas padronizadas, foi utilizado o *software Match!* 3.0, em sua versão de testes.

Os espectros no infravermelho (FTIR) dos compósitos e do lodo primário foram obtidos com o equipamento infravermelho da Perkin Elmer, modelo Frontier com ATR, de 4000 a 650 cm⁻¹. Para a correta leitura dos compósitos, as amostras injetadas tiveram sua superfície lixada, com uma polítrix automática marca Teclago, modelo PL02E, utilizando uma lixa circular, grão 600, sob refrigeração constante de água, garantindo uma superfície plana e homogênea.

Para a visualização da dispersão das fibras de celulose e partículas de caulim na matriz polimérica, assim como a sua adesão interfacial com o polímero, foi utilizado um

microscópio eletrônico de varredura, marca Hitachi, modelo TM3000, com módulo de EDS acoplado, modelo SwiftED 3000, com filamento de tungstênio, operando na faixa de 15 kV, com ampliações de 100, 500 e 1500 x.

2.4. Ensaio mecânicos de tração e flexão

As amostras injetadas foram caracterizadas mecanicamente, quanto a tensão máxima de ruptura na tração, módulo de elasticidade na tração, tensão máxima na flexão e módulo de flexão, utilizando uma Máquina Universal de Ensaio, marca EMIC, modelo DL30000, utilizando célula de carga de 5 KN para tração e 20 KN para flexão, velocidade do ensaio de 5 mm min⁻¹ constantes para tração e 50 mm min⁻¹ para o ensaio de flexão. Os corpos de prova seguiram as normas ASTM D638-14 e ASTM D790-10.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização térmica do compósito

Na Figura 1 estão representados os termogramas dos compósitos obtidos com uma carga de 5% em massa, assim como do PLA puro, na forma de *pellet*, com objetivo de comparação.

Observa-se que o polímero PLA (Figura 1) possui apenas um evento de perda de massa, com pico em 366,5 °C, com uma perda de massa de aproximadamente 98,3% nesta faixa. Isso indica que o polímero utilizado é livre de cargas e aditivos inorgânicos e não possui solventes ou impurezas em sua composição. O lodo (Figura 1) apresenta quatro perdas de massa, a primeira delas com pico em 52,3 °C, pode estar relacionada a perda de água nas fibras de celulose ou um fluxo ascendente de ar dentro do forno, pois a variação é muito pequena, o segundo evento térmico, é identificado pelo pico em 329,6 °C, e apresenta uma perda de massa de 29,13% referente a decomposição da matéria orgânica do lodo, sendo as fibras de celulose o principal

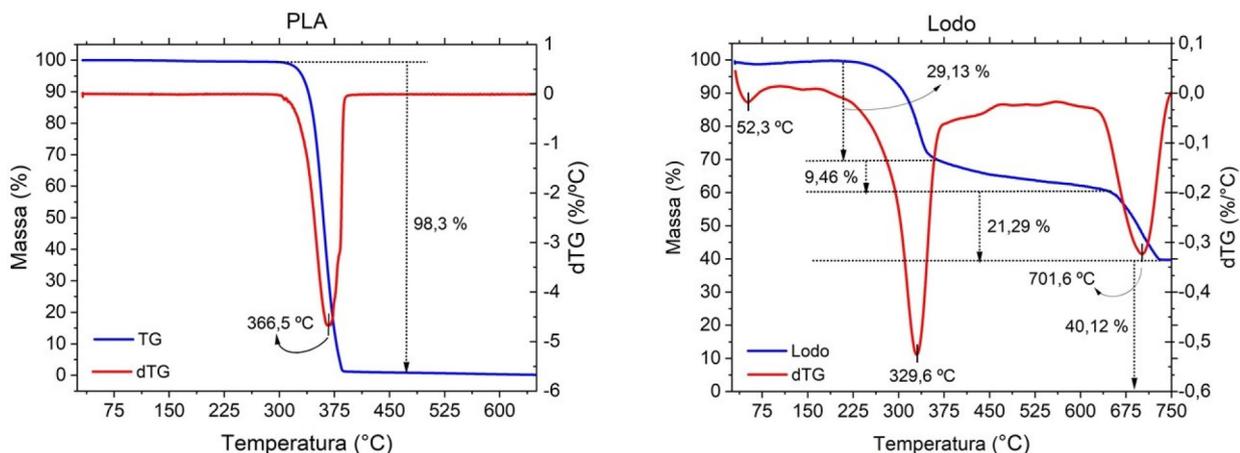


Figura 1. TGA para o PLA puro e lodo primário

constituente. O terceiro estágio de perda de massa, de 9,46% da massa, ocorre na faixa de 360 a 635 °C, com picos pouco definidos, corresponde a desidroxilação da caulinita, e o último estágio de perda de massa é destacada pelo pico na curva de dTG em 701,6 °C, e corresponde a decomposição da calcita, liberando gás carbônico e formando óxido de cálcio (CaO).

Na Figura 2 estão apresentadas as curvas de análise termogravimétrica dos compósitos obtidos com uma carga de 5% em massa, assim como do PLA puro, na forma de *pellet*, com objetivo de comparação.

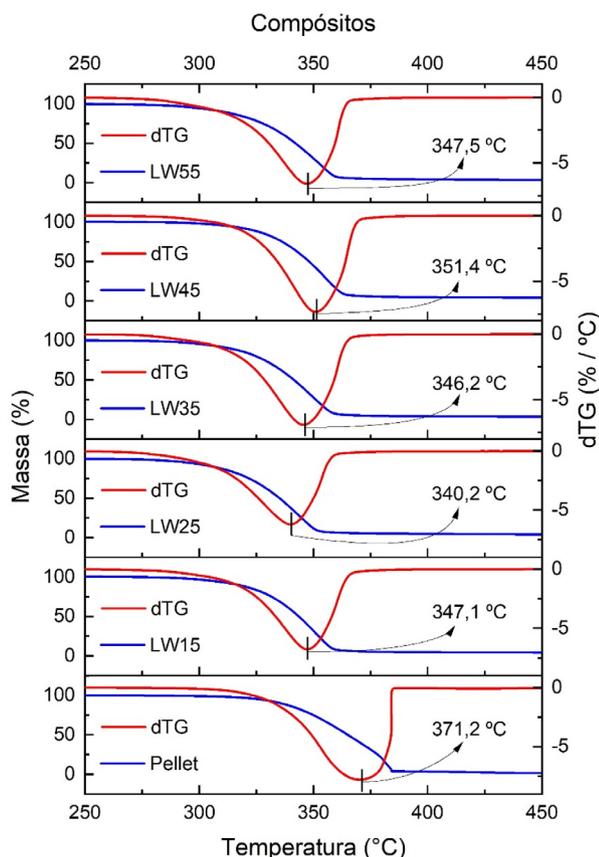


Figura 2. Curvas de TGA para os pellets de PLA puro e dos compósitos com carga de 5% de lodo, onde PLA puro (*pellet*), lodo sem tratamento (LW15) e tratamentos básico (LW25), ácido (LW35), pectina massa decantada (LW45) e pectina suspensão coloidal (LW55)

Quando observamos a decomposição térmica dos compósitos (Figura 2) uma diminuição na temperatura de decomposição é observada em relação ao polímero puro (nomeado de *pellet*). Isto já era esperado, pois conforme observado no gráfico da Figura 1, a temperatura de decomposição das fibras de celulose ocorre em valores inferiores à do polímero, e ainda com a queima da celulose, ocorre uma liberação de energia. A maior variação ocorreu em relação ao compósito com o lodo com tratamento básico e a menor variação ocorreu com o compósito com lodo tratado com pectina, na forma de massa decantada, na Tabela 3 estão descritas as variações obtidas em relação ao polímero puro.

Tabela 3. Dados de Termogravimetria

Identificação	Temperatura (°C)	Variação (%)
Pellet	371,2	-
LW15	347,1	- 6,49
LW25	340,2	- 8,35
LW35	346,2	- 6,73
LW45	351,4	- 5,33
LW55	347,5	- 6,38

3.2. Difratometria de Raios X

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X do lodo primário puro e com os respectivos tratamentos químicos realizados.

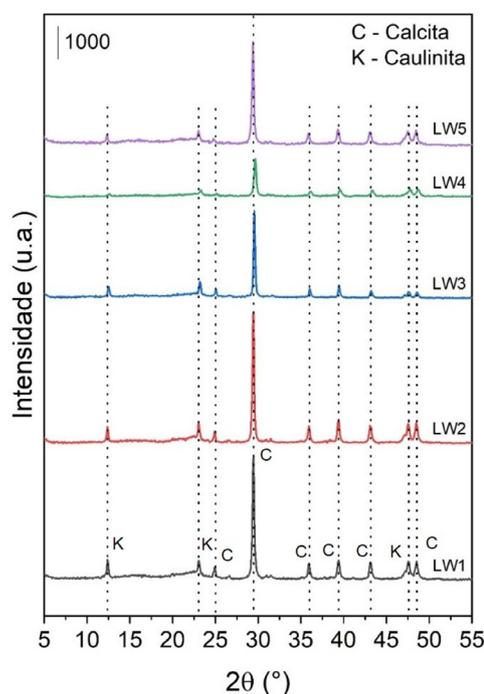


Figura 3. Difratomogramas de raios X para o lodo primário sem tratamento químico (LW1) e tratamentos básico (LW2), ácido (LW3), pectina massa decantada (LW4) e pectina suspensão coloidal (LW5)

Observando a Figura 3, para a análise dos difratogramas obtidos juntamente com o *software Match! 3.0*, foi possível destacar uma estrutura multifásica presente no lodo, composta de aproximadamente 72,8% de calcita (CaCO_3) e 27,8% de caulinita ($\text{Al}_2\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$). As estruturas cristalinas obtidas da calcita, correspondem a carta cristalográfica número 9009668, e da caulinita a carta número 9009234.^{17,18}

Com relação aos tratamentos químicos realizados no lodo não houve alterações no ângulo 2θ dos picos característicos da calcita e da caulinita, como pode ser observado na Figura 3.

O tratamento básico (LW2), utilizado para a mercerização das fibras de celulose, não resultou em

alterações na estrutura cristalina da calcita e da caulinita, essa característica já era esperada, pois ambas possuem características básicas também. O tratamento ácido (LW3) apresentou uma alteração na intensidade de todos os picos, principalmente nos de calcita, constituída pelo carbonato de cálcio utilizado no processo de fabricação do papel. Esse resultado já era esperado, pois o ácido nítrico utilizado no tratamento, reagiu com o carbonato de cálcio, liberando gás carbônico e resultando num sal de nitrato de cálcio, porém sua eliminação não foi total pois os picos característicos da calcita ainda estão presentes.

Os tratamentos com pectina (LW4 e LW5) surtiram efeitos também na diminuição da intensidade dos picos,

porém, a redução foi mais evidente no tratamento que utilizou a massa decantada da pectina (LW4).

A Figura 4 demonstra os difratogramas dos compósitos obtidos com 1, 3 e 5% de carga, em comparação com o lodo e seus respectivos tratamentos.

Para os compósitos, os difratogramas mostram uma região com um pico largo, pouco definido, com início em aproximadamente 7° e finaliza em 25° 2θ , essa região corresponde ao polímero PLA, que possui uma característica amorfa.

Para a amostra LW11, com 1% de carga, é possível observar dois pequenos picos na região de 12° e 29° 2θ , sendo o primeiro, da caulinita e o segundo da calcita. No

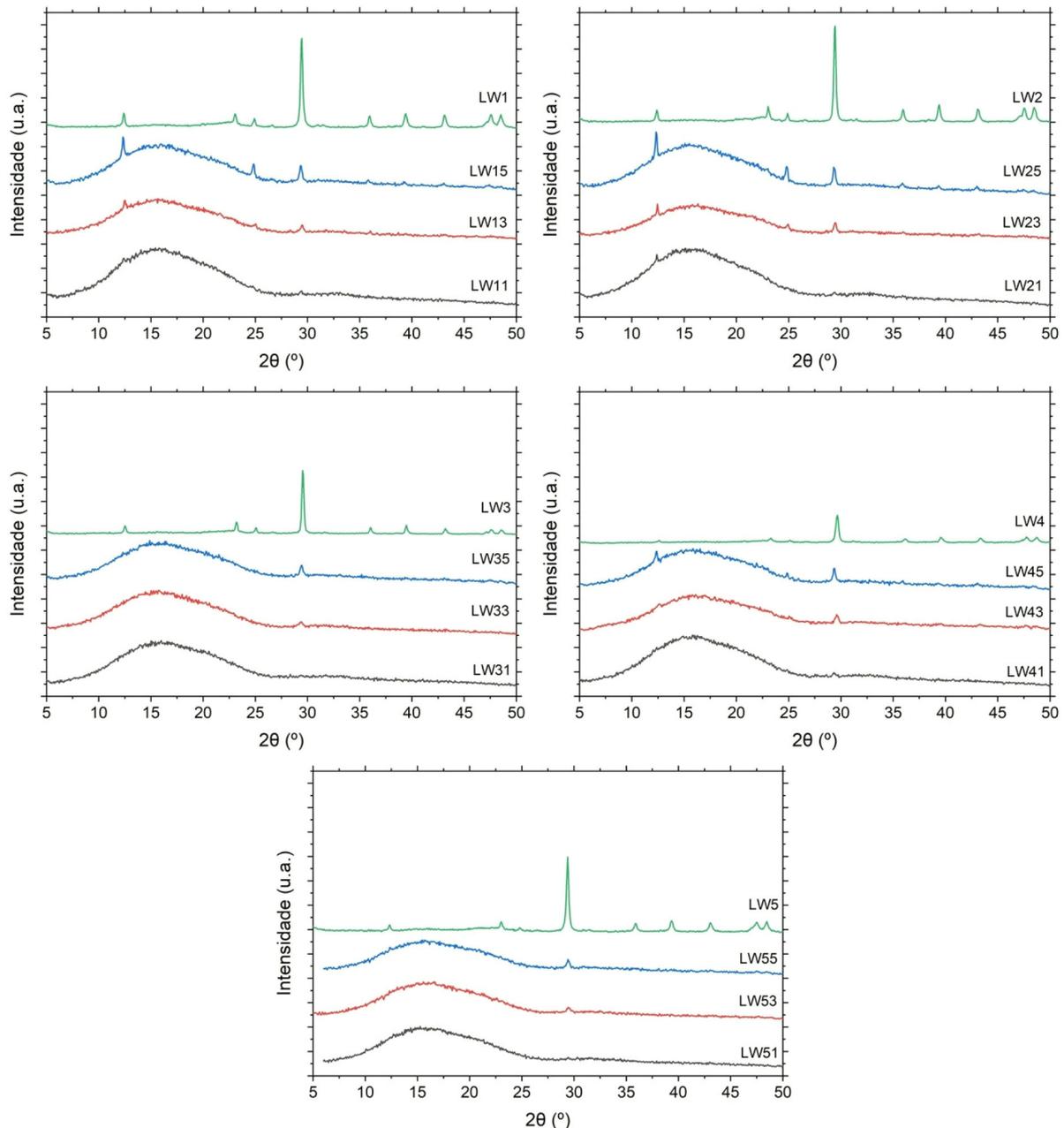


Figura 4. Difratogramas de raios X para o lodo primário e seus compósitos derivados, onde: lodo primário sem tratamento químico (LW1) e tratamentos básico (LW2), ácido (LW3), pectina massa decantada (LW4) e pectina suspensão coloidal (LW5), e suas variações com 1, 3 e 5% (m/m) de carga

compósito com 3% de carga, um novo pico na região de 23° aparece, sendo pertencente a calcita. Um pequeno pico na região de 36° é perceptível, porém pode ser confundido com o ruído de fundo. Já na amostra com 5% de carga, com uma quantidade maior de carga dispersa junto do polímero, é possível observar a presença dos pequenos picos de calcita na região de 36 a 45° .

Os compósitos processados com o lodo tratado sob solução básica (LW2, Figura 4), apresentaram pelas análises de difratometria, resultados semelhantes aos apresentados com o lodo puro. Como já comentado anteriormente, o tratamento em hidróxido de sódio não alterou a estrutura do lodo, pois a sua composição já possui caráter básico, tendo um efeito mais significativo nas fibras e celulose.

Já os compósitos processados com a carga de lodo tratado sob solução ácida, apresentou variações na intensidade dos picos. O gráfico pode ser visualizado na Figura 4 (LW3). Tanto os compósitos de 3% quanto os de 5% de carga, apresentaram apenas o pico de carbonato de cálcio, da calcita, na região dos 29° 2θ , todos os demais não ficaram visíveis seja pela baixa intensidade deles, como observado na curva apenas do lodo, ou a sua estrutura cristalina ficou mais frágil, facilitando o processo de esfoliação e dispersão durante o processamento termomecânico da carga com a matriz do polímero.

O tratamento do lodo com a pectina, como já destacado, gerou duas variações, uma delas durante a centrifugação foi possível separar por decantação (LW4), gráfico na Figura 4, e a outra, permaneceu em uma suspensão coloidal (LW5, Figura 4). O tratamento LW4 apresentou a maior variação de intensidade em relação ao lodo sem tratamento, semelhante ao tratamento ácido, já nos compósitos obtidos com 3 e 5% de carga, houve a presença de picos de calcita na região de 35° a 45° 2θ mesmo que de pequenas intensidades, diferente do que ocorreu no tratamento ácido, indicando que o tratamento ácido pode ter melhorado o processo de dispersão da carga junto ao polímero. Já o lodo obtido da suspensão coloidal com pectina, apresentou características semelhantes ao do tratamento ácido, somente com dois picos característicos, da caulinita e da calcita.

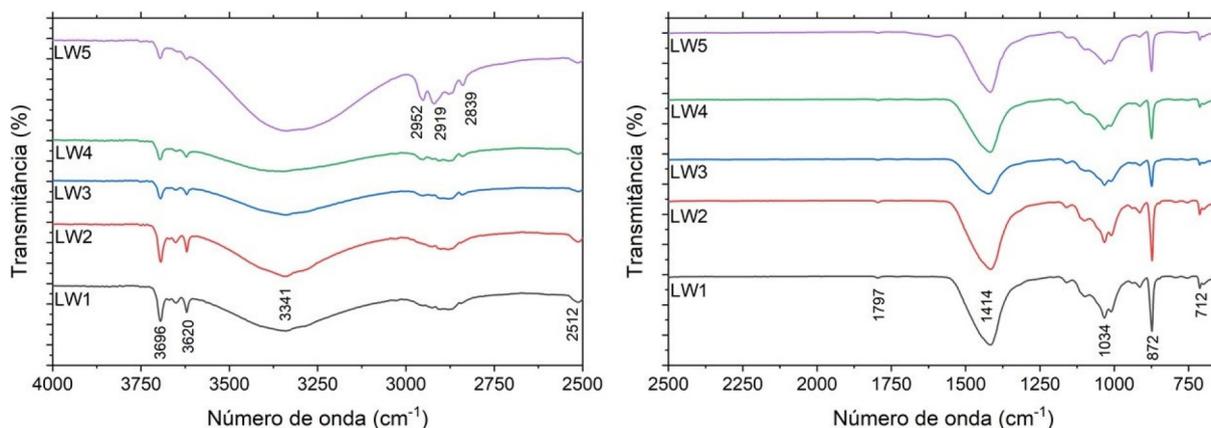


Figura 6. Espectros de infravermelho para o lodo primário sem tratamento químico (LW1) e tratamentos básico (LW2), ácido (LW3), pectina massa decantada (LW4) e pectina suspensão coloidal (LW5)

3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A partir da análise dos espectros na região do infravermelho médio (FTIR) foi possível identificar os grupos funcionais do poli(ácido láctico) e do lodo primário, assim como se houve alguma alteração na produção dos compósitos. A Figura 5 apresentada o espectro obtido de um corpo de prova injetado de PLA, sem nenhuma carga.

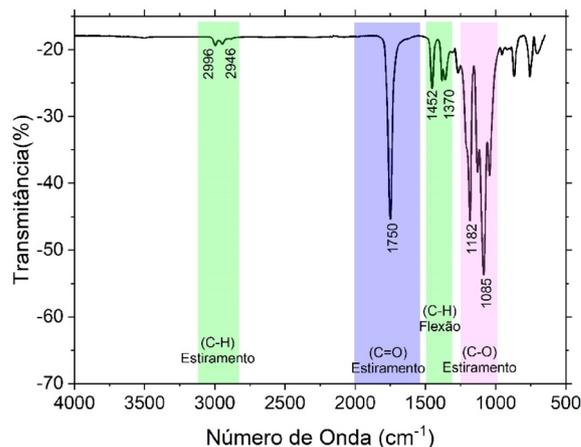


Figura 5. Espectro na região do infravermelho do PLA sem nenhuma carga

Observa-se uma banda em 1750 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ do polímero, assim como duas bandas em 1085 e 1182 cm^{-1} , referentes ao estiramento assimétrico das ligações $\text{C}-\text{O}$. As bandas na região de 1452 e 1370 cm^{-1} correspondem a vibração de flexão de ligações $\text{C}-\text{H}$, assim como as duas pequenas bandas na região de 2996 e 2946 cm^{-1} estão relacionadas as vibrações de estiramento de ligações $\text{C}-\text{H}$.

A Figura 6 apresenta os espectros obtidos do lodo primário (LW1) e dos lodos tratados (LW2 a LW5).

As bandas em 3696 e 3620 cm^{-1} , correspondem as vibrações de estiramento das ligações $\text{O}-\text{H}$ da caulinita, já a banda em 1034 cm^{-1} corresponde a ligação $\text{Si}-\text{O}$ do tipo estiramento. As bandas pertencentes a calcita, são

encontrados em 1797 e 1414 cm^{-1} e estão relacionados a vibração assimétrica de estiramento do grupo CO_3^{2-} e as bandas 872 e 712 cm^{-1} , correspondem a vibração de deformação angular assimétrica do mesmo grupo CO_3^{2-} .¹⁹ A região próxima de 3341 cm^{-1} corresponde a vibração das ligações do tipo hidroxilas (O-H), em sua maioria pertencendo a moléculas de água, provenientes de umidade do ar e da matéria orgânica do lodo. As bandas em 2952, 2919 e 2839 cm^{-1} pertencem a ligações de estiramento C-H, em maiores quantidades no tratamento com pectina, visto que esta pode ter reagido e aderido as fibras de celulose.²⁰

A Figura 7 apresenta os espectros de infravermelho

obtidos dos compósitos com 1, 3 e 5% de carga, respectivamente.

Como a região entre 3500 e 2500 cm^{-1} apresentaram bandas de menor intensidade em relação a região abaixo de 2000 cm^{-1} , esta teve a escala ampliada, a fim de permitir a visualização de alterações ou aparecimento de novas bandas. Dentro destes espectros, temos a comparação entre o polímero puro e os compósitos gerados com cada tipo de lodo tratado.

Foi possível observar que na região de 2000 a 650 cm^{-1} não houve alterações nas bandas características do espectro em relação ao polímero sem carga. Mesmo com a variação

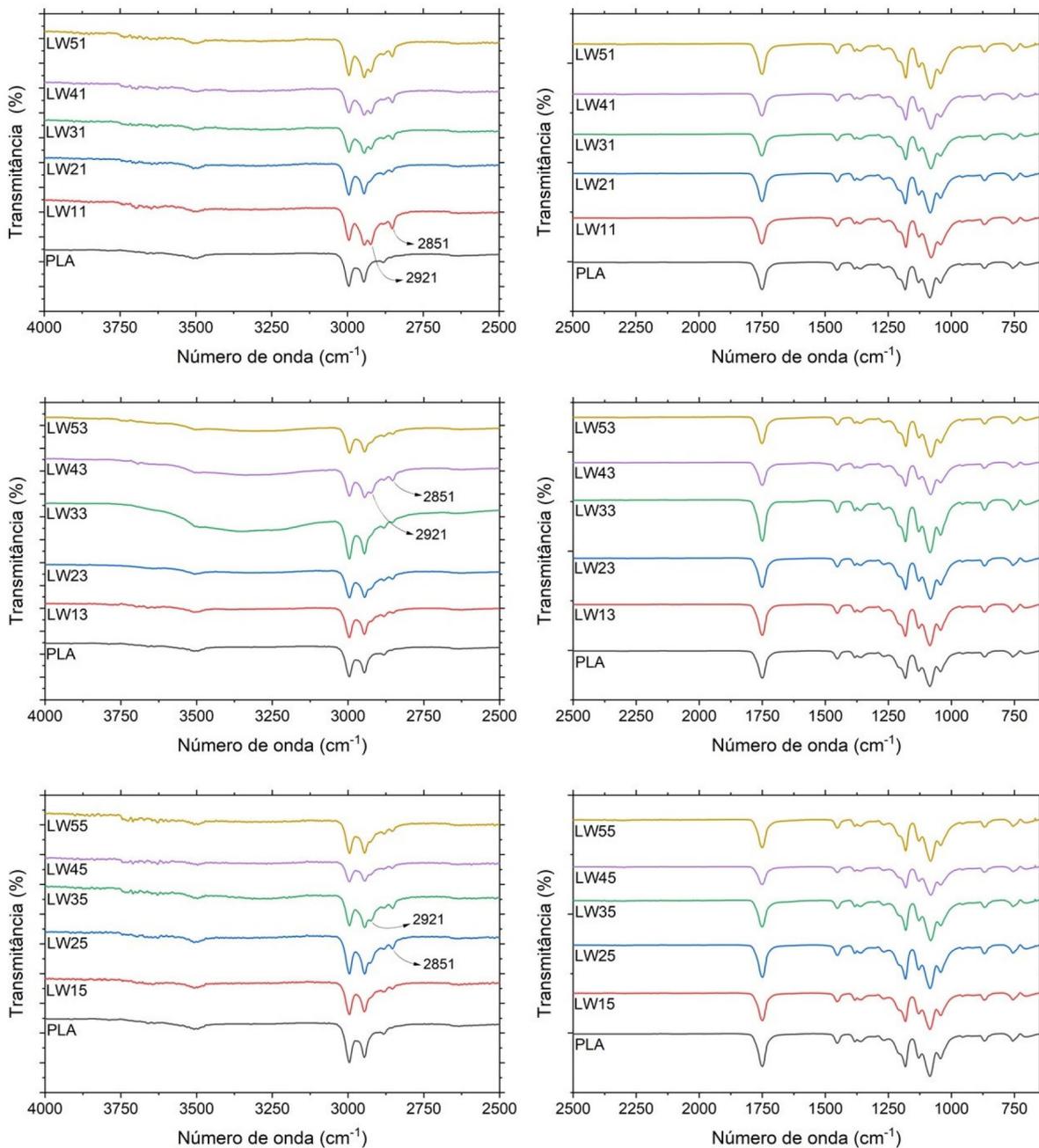


Figura 7. Espectros de infravermelho para o PLA e o lodo primário e seus compósitos derivados, onde: lodo primário sem tratamento químico (LW1) e tratamentos básico (LW2), ácido (LW3), pectina massa decantada (LW4) e pectina suspensão coloidal (LW5), e suas variações com 1, 3 e 5% (m/m) de carga

do tipo de lodo e da quantidade de carga introduzida, não ocorreu o deslocamento nem o surgimento de novas bandas.

Na região de 3000 cm^{-1} foi possível observar o surgimento de duas novas bandas, em 2921 e 2851 cm^{-1} referentes a presença das fibras de celulose, pois nesta região se concentra a maior parte das vibrações relacionadas as ligações C-H e O-H.

Assim é possível afirmar que não houve uma compatibilização a nível molecular da carga com a matriz polimérica, pois os espectros obtidos não apresentaram modificações nas bandas características do PLA, o que indicaria modificações nas ligações químicas.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O lodo puro e tratado, foi observado utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, afim de verificar a

presença de fibras de celulose, dispersão da caulinita e da calcita no seu interior, assim como observar se os tratamentos realizados tiveram efeito qualitativo nas características do lodo, na Figura 8 está ilustrada a micrografia obtida com ampliação de 1000X.

Na Figura 8, é possível observar a presença das fibras de celulose empregnadas com calcita e caulinita, sendo que no lodo com o tratamento ácido (LW3) e com pectina (LW5) apresentam uma quantidade menor de fibras assim como em tamanhos reduzidos.

Na Figura 9 encontra-se as microscopias do compósito, na região de ruptura no ensaio de tração, preparado com lodo tratado com pectina (LW4), com os percentuais de carga de 1 e 5 % em massa, sendo possível visualizar a dispersão da carga dentro da matriz polimérica.

O lodo LW4, obtido da massa que decantou após o tratamento, apresenta uma quantidade de fibra superior

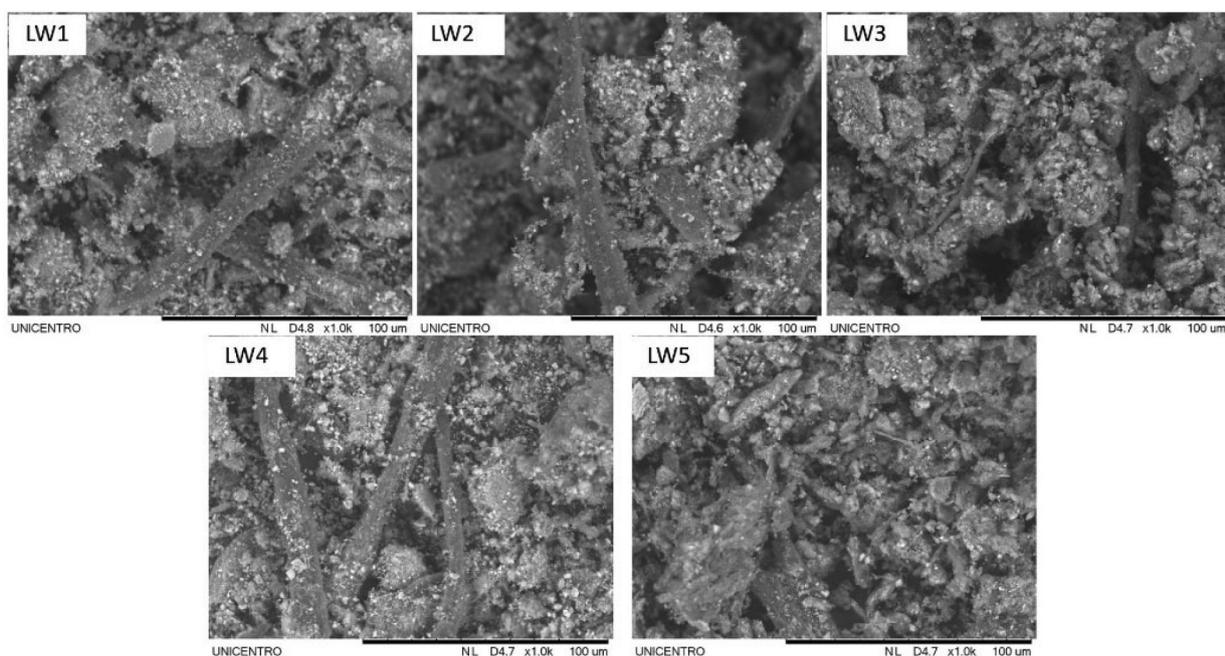


Figura 8. Imagens de MEV para o lodo primário sem tratamento químico (LW1) e tratamentos básico (LW2), ácido (LW3), pectina massa decantada (LW4) e pectina suspensão coloidal (LW5), ampliação de 1000x

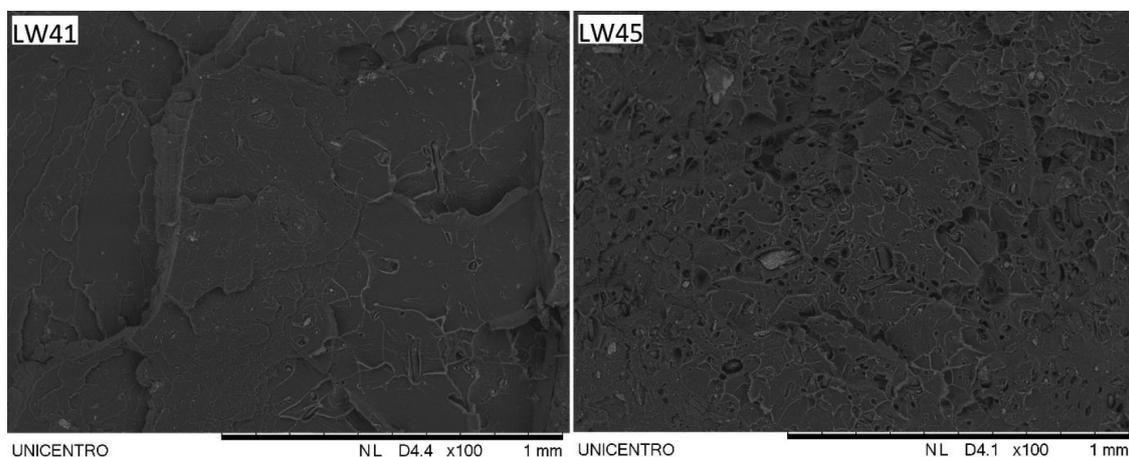


Figura 9. Microscopia do compósito com carga de lodo com tratamento LW4, ampliação de 100 X

aos demais tratamentos, indicando que a pectina pode ter reagido com as fibras, fazendo com que elas aglomerassem, sendo passíveis de separação pela centrifugação. A dispersão da carga utilizando o lodo tratado com pectina, também apresentou uma melhora em relação aos tratamentos anteriores, essa característica de homogeneização de partículas é uma das principais funções da pectina ser utilizada industrialmente, assim como seu poder geleificante.

3.5. Ensaio mecânico de tração e flexão

Para a verificação da resistência mecânica do compósito, foram realizados ensaios de tração e flexão nos corpos de prova injetados, de acordo com as normas ASTM D638 e ASTM D790. Para a análise de resistência mecânica dos compósitos obtidos foram utilizados ensaios de tração e flexão, seguindo as normas ASTM D638 e ASTM D790, respectivamente.

3.5.1. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados conforme especificado na seção 2.8, para o levantamento de dados e análise estatística, foram utilizados no total dez corpos de prova, sendo excluídos da análise o maior e o menor resultado e realizada uma média aritmética dos demais. Na Figura 10 estão apresentadas as curvas de tensão na tração por deformação, obtidas do polímero e dos compósitos. É possível visualizar a deformação elástica do material, assim como a região plástica seguida da ruptura. A deformação dos compósitos é inferior a obtida pelo PLA sem carga.

As Figuras 11a e 11b estão apresentados os valores de tensão máxima de tração e módulo de elasticidade respectivamente, com os valores médios obtidos e suas variações a partir do desvio padrão.

A Tabela 4 apresenta os resultados numéricos, assim como a taxa de variação de cada tipo de compósito, sobre o valor obtido do polímero PLA puro, sem nenhuma adição de carga.

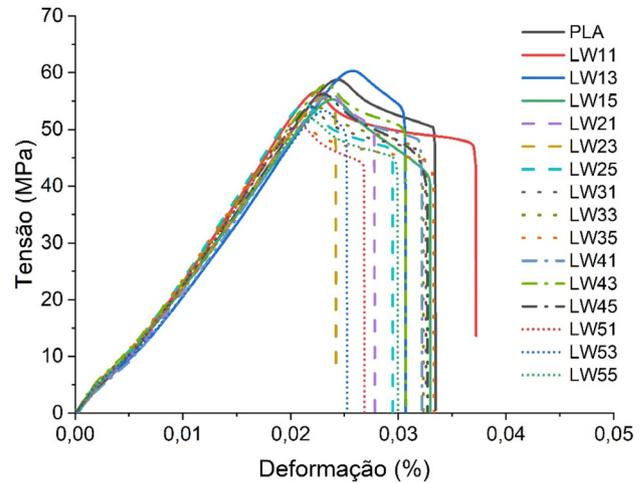


Figura 10. Curvas de tensão na tração por deformação, para o PLA e seus compósitos derivados com o lodo primário sem tratamento químico (LW1) e tratamentos básico (LW2), ácido (LW3), pectina massa decantada (LW4) e pectina suspensão coloidal (LW5), e suas variações com 1, 3 e 5% (m/m)

Os compósitos apresentaram, de forma geral, redução na tensão máxima a tração em relação ao polímero puro, possivelmente causada pela maior incidência de discordâncias no interior do polímero, as exceções ficaram por conta do compósito LW13 e LW43, os quais apresentaram uma melhora de 1,77 e 0,14%, respectivamente, em relação ao valor médio, porém apenas o compósito LW13 apresentou resultados acima da variação máxima do PLA puro.

As variações de desvio padrão obtidas em comparação ao polímero sem carga, em alguns casos, foram iguais ou até mesmo inferiores, indicando que o processo de homogeneização da mistura foi adequado, porém nas amostras utilizando lodo com o tratamento LW5, a variação foi maior.

Com relação a quantidade de carga inserida dentro do polímero, observa-se que os compósitos obtidos com 1% de carga dos lodos LW2 e LW3, obtiveram resultados melhores de resistência a tração, comparando cada tratamento

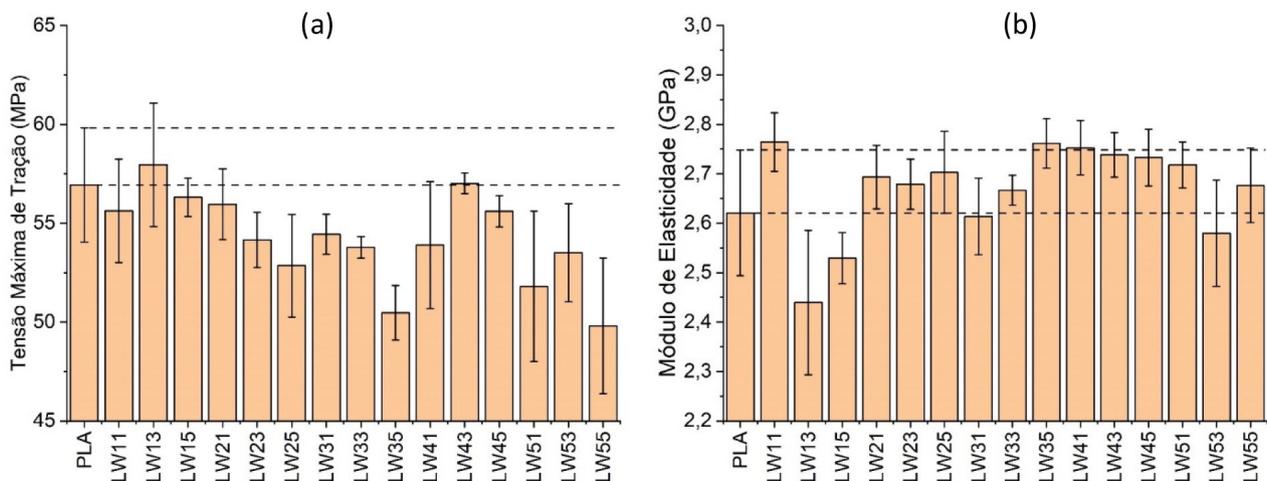


Figura 11. Valores de resistência a tração (a); Módulo de elasticidade dos compósitos (b)

Tabela 4. Dados numéricos obtidos dos ensaios de tração

Material	Tensão Máxima de Tração (MPa)	Variação (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Variação (%)
PLA	56,94 ± 2,9	-	2,62 ± 0,12	-
LW11	55,63 ± 2,6	-2,30	2,76 ± 0,05	5,48
LW13	57,94 ± 3,1	1,77	2,44 ± 0,14	-6,91
LW15	56,31 ± 0,9	-1,10	2,53 ± 0,05	-3,49
LW21	55,96 ± 1,8	-1,72	2,69 ± 0,06	2,77
LW23	54,16 ± 1,4	-4,88	2,68 ± 0,05	2,22
LW25	52,85 ± 2,5	-7,17	2,70 ± 0,08	3,13
LW31	54,44 ± 1	-4,39	2,61 ± 0,07	-0,27
LW33	53,77 ± 0,5	-5,56	2,67 ± 0,03	1,76
LW35	50,47 ± 1,3	-11,36	2,76 ± 0,05	5,36
LW41	53,89 ± 3,2	-5,35	2,75 ± 0,05	5,04
LW43	57,02 ± 0,5	0,14	2,74 ± 0,04	4,49
LW45	55,60 ± 0,8	-2,35	2,73 ± 0,05	4,27
LW51	51,80 ± 3,8	-9,03	2,72 ± 0,04	3,71
LW53	53,51 ± 2,4	-6,02	2,58 ± 0,1	-1,56
LW55	49,81 ± 3,4	-12,52	2,68 ± 0,07	2,13

em separado. Enquanto que os lodos LW1, LW4 e LW5 obtiveram maiores resultados, nos compósitos com 3% de carga.

Com exceção dos compósitos confeccionados com o lodo sem tratamento (LW1), todos os demais apresentaram queda na resistência a tração quando utilizado 5% de carga em massa/massa. Isso pode estar relacionado a uma maior dificuldade na homogeneização da carga com o polímero, gerando aglomerados com maior incidência de discordâncias, que resultam numa ruptura prévia do compósito.

Com relação aos resultados do módulo de elasticidade visualizado na Figura 11b, observa-se que a tendência foi a de um aumento no módulo, de até, 5,48% obtida no compósito LW11. Esse aumento do módulo de elasticidade se traduz em um material menos dúctil, portanto mais rígido, características essas não muito interessantes do ponto de vista mecânico, pois o PLA já possui como uma desvantagem, a baixa resistência a deformação.

Porém o compósito LW13 apresentou uma redução de até 6,91% no valor do módulo, indicando que esse material suportaria maiores deformações e possivelmente maior resistência a impactos.

3.5.2. Ensaio de flexão

Os ensaios de tração foram realizados conforme especificado na seção 2.8, para a obtenção de dados e análise estatística foram utilizados no total oito corpos de prova, sendo excluídos da análise o maior e o menor resultado e realizada uma média aritmética dos demais. As curvas de flexão estão apresentadas na Figura 12.

Nas Figuras 13a e 13b estão apresentados os gráficos de tensão máxima a flexão e módulo de flexão respectivamente,

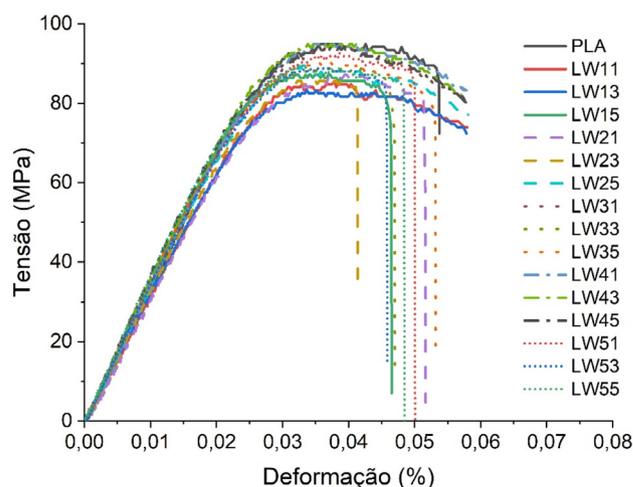


Figura 12. Curvas de tensão na flexão por deformação, para o PLA e seus compósitos derivados com o lodo primário, onde: lodo primário sem tratamento químico (LW1) e tratamentos básico (LW2), ácido (LW3), pectina massa decantada (LW4) e pectina suspensão coloidal (LW5), e suas variações com 1, 3 e 5% (m/m)

com os valores médios obtidos e suas variações a partir do desvio padrão.

Na Tabela 5 apresenta os resultados numéricos, assim como a taxa de variação de cada tipo de compósito, sobre o valor obtido do polímero PLA puro, sem nenhuma adição de carga.

Os compósitos utilizando o lodo sem tratamento (LW1) e com tratamento em pectina (LW5) apresentaram queda na resistência máxima a flexão, possivelmente pela baixa adesão interfacial da carga com o PLA e baixa dispersão.

A amostra LW25 apresentou um ganho de 0,66% em relação ao PLA sem carga, essa melhora pode estar associada a presença maior de fibras de celulose e ao tratamento de

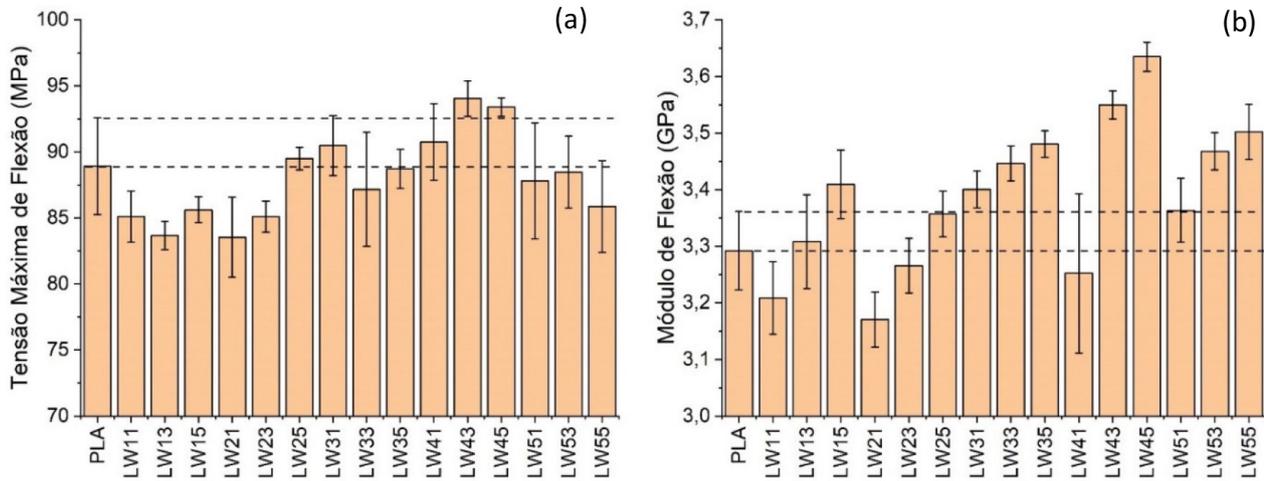


Figura 13. Valores de resistência a flexão (a); Módulo de flexão dos compósitos (b)

Tabela 5. Módulo de flexão e Dados numéricos obtidos dos ensaios de flexão

Material	Tensão Máxima de Flexão (MPa)	Variação (%)	Módulo de Flexão (GPa)	Variação (%)
PLA	88,92 ± 3,6	-	3,29 ± 0,06	-
LW11	85,09 ± 1,9	-4,30	3,21 ± 0,06	-2,52
LW13	83,66 ± 1	-5,91	3,31 ± 0,08	0,49
LW15	85,61 ± 0,9	-3,72	3,41 ± 0,06	3,58
LW21	83,54 ± 3	-6,05	3,17 ± 0,04	-3,68
LW23	85,09 ± 1,1	-4,30	3,27 ± 0,04	-0,79
LW25	89,50 ± 0,8	0,66	3,36 ± 0,04	1,97
LW31	90,48 ± 2,2	1,76	3,40 ± 0,03	3,30
LW33	87,17 ± 4,3	-1,97	3,45 ± 0,03	4,69
LW35	88,72 ± 1,4	-0,22	3,48 ± 0,02	5,72
LW41	90,75 ± 2,8	2,06	3,25 ± 0,1	-1,21
LW43	94,04 ± 1,3	5,76	3,55 ± 0,02	7,83
LW45	93,39 ± 0,7	5,03	3,63 ± 0,02	10,42
LW51	87,81 ± 4,3	-1,24	3,36 ± 0,05	2,17
LW53	88,46 ± 2,7	-0,51	3,47 ± 0,03	5,34
LW55	85,87 ± 3,4	-3,43	3,50 ± 0,04	6,38

mercerização das mesmas, como o ensaio de flexão resulta em esforços combinados de tração e compressão no corpo de prova, a baixa interação entre o polímero e a parte mineral da carga, conforme observado na Figura 13a, pode ter sido compensada por uma maior adesão das fibras de celulose, proporcionada pelo tratamento químico.

O tratamento ácido (LW3) surtiu efeito positivo na melhora da resistência a flexão no compósito LW31, esse aumento da resistência pode estar relacionado a melhor dispersão da carga no compósito. O aumento da quantidade de carga, porém, surtiu efeito negativo na resistência, diminuindo a mesma. Como a quantidade de fibras de celulose presente foi menor no lodo com tratamento ácido, este pode ser o motivo desta queda na resistência.

Os melhores resultados de resistência a flexão foram

obtidos com os compósitos utilizando o lodo separado por decantação, com tratamento em pectina (LW4), este apresentou um ganho de resistência de até 5,7%, sendo o compósito com 3% de carga o que obteve os índices mais altos, como observado nas imagens de MEV, a dispersão da carga assim como a adesão das fibras e da parte mineral do lodo, apresentam-se melhores.

Isto reflete numa maior resistência a flexão, pois as fibras e os grânulos de calcita/caulinita vão resistir melhor aos esforços combinados de tração/compressão que ocorrem durante a flexão do material.

Com relação ao módulo de flexão dos compósitos, observa-se na Figura 13b, a tendência de aumento do módulo de flexão com o aumento da quantidade de carga dentro do polímero.

Estes dados em conjunto com os realizados no ensaio de tração indicam que a carga de lodo, tornou o material mais rígido, menos propenso a deformações. Sendo que o maior índice é observado nos compósitos com o lodo (LW4), com um aumento de 10,4% no módulo de flexão da amostra LW45. E o compósito LW21 apresentou uma queda no módulo de flexão de 3,68%.

4. Conclusões

Na análise térmica do compósito observa-se que a perda de massa ocorre em uma única etapa, indicando a predominância de material orgânico, no caso o PLA, na composição das amostras. A adição das cargas, trouxe uma redução na temperatura de degradação dos compósitos, a maior redução foi obtida com o lodo tratado em meio ácido e com a pectina. Na difratometria de raios X a análise qualitativa apresentou em média uma quantidade três vezes maior de calcita em relação a caulinita, principalmente pelos picos de maior intensidade presentes na estrutura da calcita, porém não é possível afirmar apenas pela análise de difratometria de raios X, se a quantidade presente de cada fase se repetirá numa análise quantitativa.

Os tratamentos realizados no lodo, não surtiram efeitos na eliminação dos picos ou deslocamento dos mesmos, indicando uma possível alteração na distância basal dos mesmos. Apenas uma alteração de intensidade foi percebida principalmente no tratamento ácido e com pectina, indicando que esses tratamentos reagiram com o carbonato de cálcio (CaCO_3) da calcita. É possível visualizar que a estrutura do PLA é amorfa, pois não possui picos bem definidos. Observando os espectros de infravermelho dos compósitos, foi possível verificar a presença de todas as bandas nas mesmas regiões de número de onda, indicando que os tratamentos realizados no lodo e o processo de mistura não interferiram nas ligações químicas do polímero.

Na análise de microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar uma boa dispersão da carga dentro da matriz polimérica, demonstrando que o processo de mistura termomecânica é eficiente.

Os tratamentos do lodo, surtiram efeito no aumento da resistência máxima de ruptura e módulo de elasticidade, em relação a polímero puro e ao lodo sem tratamento, sendo que o tratamento com meio ácido e pectina em suspensão coloidal foram os que apresentaram o maior aumento, porém sem um aumento aparente na capacidade de deformação.

O compósito com o lodo tratado em meio básico foi o que apresentou maior capacidade de deformação, confirmado pelo seu resultado inferior na tensão máxima de flexão e módulo de flexão, indicando que este compósito pode obter resultados melhores na absorção de impactos.

Agradecimentos

Este estudo teve o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) [projeto 455906/2014-9].

Referências Bibliográficas

1. Ren, J.; *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, Springer: New York, 2010. [Crossref]
2. Auras, R.; Lim, L.-T.; Selke, S. E. M.; Tsuji, H.; *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Wiley Series: New York, 2010.
3. Chen, C.; Chueh, J.; Tseng, H.; Huang, H.; Lee, S.; Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. *Biomaterials* **2003**, *24*, 1167. [Crossref]
4. Li, H. Z.; Chen, S. C.; Wang, Y. Z.; Thermoplastic PVA/PLA blends with improved processability and hydrophobicity. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 17355. [Crossref]
5. Patrício, T.; Bártolo, P.; Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process. *Procedia Engineering* **2013**, *59*, 292. [Crossref]
6. 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* **2009**, *94*, 74. [Crossref]
7. Nogueira, T.; Gonçalves, N.; Botan, R.; Wypych, F.; Lona, L.; Layered double hydroxides as fillers in poly(l-lactide) nanocomposites, obtained by in situ bulk polymerization. *Polímeros* **2016**, *26*, 106. [Crossref]
8. Segura González, E. A.; Olmos, D.; González-Gaitano, G.; Orgaz, B.; González-Benito, J.; Effect of kaolin nanofiller and processing conditions on the structure, morphology, and biofilm development of polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132*, 42676. [Crossref]
9. Wang, G.; Zhang, D.; Wan, G.; Li, B.; Zhao, G.; Glass fiber reinforced PLA composite with enhanced mechanical properties, thermal behavior, and foaming ability. *Polymer* **2019**, *181*, 121803. [Crossref]
10. Jiménez, A.; Peltzer, M. A.; Ruseckaite, R. A.; *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*, 12a ed, Royal Society of Chemistry: London, 2015.
11. Rutherford, R.; *Caracterização de Resíduo de Papel*, Encyclopedia of Volcanoes, 1995.
12. Pinheiro, R. M.; *Dissertação Mestrado*, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2008.
13. Azevedo, A. R. G.; Alexandre, J.; Pessanha, L. S. P.; Manhães, R. da S. T.; de Brito, J.; Marvila, M. T.; Characterizing the paper industry sludge for environmentally-safe disposal. *Waste Management* **2019**, *95*, 43. [Crossref]
14. Graupner, N.; Herrmann, A. S.; Müssig, J.; Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA)

- composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2009**, *40*, 810. [[Crossref](#)]
15. Kambel, R. D.; Aliyu, B. A.; Barminas, J. T.; Akinterinwa, A.; Synthesis and Application of Polylactic Acid / Kaolin Nanocomposite as a Flame Retardant in Flexible Polyurethane Foam. *International Journal of Materials and Chemistry* **2017**, *7*, 14. [[Crossref](#)]
 16. Ouchiar, S.; Stoclet, G.; Cabaret, C.; Georges, E.; Smith, A.; Martias, C.; Addad, A.; Gloaguen, V.; Comparison of the influence of talc and kaolinite as inorganic fillers on morphology, structure and thermomechanical properties of polylactide based composites. *Applied Clay Science* **2015**, *116–117*, 231. [[Crossref](#)]
 17. Crystallography Open Database, Information card for entry 9009234. Acesso em: 10 setembro 2021. [[Crossref](#)]
 18. Crystallography Open Database, Information card for entry 9009668. Acesso em: 10 setembro 2021. [[Crossref](#)]
 19. Wasques-Zacarias, L.; Ponce-Penã, P.; Pérez-López, T.; Franco-Urquiza, E. A.; Ramirez-Galicia, G.; Poisot, M.; Hybrid Cellulose-Silica Materials from Renewable Secondary Raw Resources: An Eco-friendly Method. *Global Challenges* **2018**, *2*, 1700119. [[Crossref](#)]
 20. Yin, Y., Hin, H.; Yuan, Z.; Wu, Z.; Zhang, W.; Tian, H.; Feng, L.; Cheng, S.; Qing, M.; Song, Q.; Study on the Pyrolysis Characteristics, Kinetics and Mineral Transformation of Paper Sludge. *Bioenergy Research* **2021**, *14*, 1289. [[Crossref](#)]