

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1a edição

1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

INFLUÊNCIA DA NANOCARGA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIODEGRADAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS

TPS/PCL/NANOFIBRAS DE SISAL

Kelcilene B. R. Teodoro^{1,2*}, Adriana de Campos¹, Eliangela de M. Teixeira¹, Ana C. Corrêa¹, José M. Marconcini¹, Wood D.³, Williams T.³, Luiz H. C. Mattoso¹

¹ Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos – SP

² Programa de Pós Graduação em Química - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP

³ Bioproduct Chemistry and Engineering Research Unit, WRRRC, ARS-USDA, Albany, CA 94710, USA

*rkelcilene@ig.com.br

Projeto Componente: PC4 Plano de Ação: PA2

Resumo

Nanofibras de sisal (NS) foram obtidas via hidrólise ácida e incorporadas por extrusão em matriz polimérica (blenda TPS/PCL (80:20)). NS foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por difração de raios X (DRX). Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), ensaio mecânico de tração e de biodegradação. Observou-se significativos efeitos de reforço no nanocompósito de menor concentração de NS, devido à melhor dispersão da nanocarga. A evolução de CO₂ dos nanocompósitos indicou que a incorporação das nanofibras favoreceu a biodegradação.

Palavras-chave: Nanocelulose, nanofibras de sisal, amido termoplástico, policaprolactona, propriedades mecânicas, biodegradação.

Publicações relacionadas

A. Campos, K.B.R. Teodoro, E.M. Teixeira, A.C. Corrêa, J.M. Marconcini, D.F. Wood, T.G. Williams, L.H.C. Mattoso *Properties of thermoplastic starch and TPS/polycaprolactone blend reinforced with sisal whiskers using extrusion processing*. Polymer Engineering & Science. Vol. 53, 4, p. 800–808, 2013.

Introdução

A busca por materiais plásticos biodegradáveis tem aumentado nas últimas décadas no que se refere a preocupações ambientais, visando a diminuição de resíduos plásticos, e também em aplicações biomédicas e agropecuárias.

Explorando-se esta necessidade, uma nova tendência vem sendo intensamente estudada na área de nanotecnologia: o uso de nanofibras ou whiskers de celulose, que apresentam módulo elástico em torno de 150 GPa, superior ao das convencionais fibras de vidro (85 GPa) e aramidas (65 GPa).^[1] Dessa forma, são capazes de fornecer melhorias nas propriedades mecânicas sem perdas de biodegradabilidade dos nanocompósitos.

As nanofibras celulósicas são obtidas sob controladas condições de hidrólise ácida, reação

que promove a remoção da fase amorfa das fibras vegetais, resultando em estruturas com alta cristalinidade, diâmetros máximos de 100 nm e comprimentos máximos de 1 µm, dependendo da celulose de origem.^[2]

A fibra de sisal (*Agave sisalana*) corresponde a 70% da produção comercial de fibras lignocelulósicas no mundo. O Brasil é o maior produtor mundial desta fibra, com produção anual de cerca de 140.000 toneladas. O sisal é aplicado em cordearia, tapeçaria, artesanatos em geral, e também na indústria automobilística.^[3]

Neste trabalho, nanofibras celulósicas foram obtidas a partir da hidrólise ácida das fibras de sisal e incorporadas em blendas de amido termoplástico (TPS) e policaprolactona (PCL) na proporção de 80:20 m/m, por extrusão, confeccionado-se os nanocompósitos com 5 e 10% de nanofibras de sisal. Foi analisado o efeito

da incorporação das nanofibras nas propriedades mecânicas e biodegradação dos materiais foi estudado.

Materiais e métodos

As fibras de sisal foram fornecidas pela Embrapa/Algodão (PB - Brasil). Foi realizado o branqueamento prévio das fibras, segundo descrito por Teodoro et al., 2011^[4].

A extração das nanofibras ocorreu por hidrólise ácida da fibra de sisal branqueada (5,0 g) empregando-se 100 mL de solução de ácido sulfúrico (60% (m/m)). O sistema reacional foi mantido a 60°C, sob agitação por 30 minutos. A suspensão resultante foi submetida à centrifugação (8 min, 10.000 rpm), re-suspensa em 500 mL de água destilada e neutralizada por diálise em água corrente. A suspensão neutra foi sonificada (BRANSON 450) por 5 min. e armazenada sob refrigeração.

Os nanocompósitos foram preparados através da incorporação de nanofibras (NS) liofilizadas. Os nanocompósitos foram processados em extrusora dupla-rosca (Coperion, Ltda, SP, Brasil), com seis zonas de aquecimento: 140, 140, 150, 150, 160 e 160°C e rotação de 200 rpm. Realizou-se uma mistura prévia dos componentes, em sacos de polietileno, nas seguintes proporções (m/m): 72 % amido termoplástico, 18% glicerol, 10% água, 0,2% ácido esteárico, 18% PCL, 5% de NS, resultando em uma composição final de 90% de TPS/PCL 80:20 (m/m) e 5% e 10% de NS. Em seguida, fitas dos nanocompósitos foram obtidas em extrusora mono rosca (AX Plásticos, Brasil), com rotação de 150 rpm e temperaturas de 120, 125 e 130°C. Todas as formulações foram processadas sob as mesmas condições. Corpos de prova foram obtidos em moldes segundo ASTM D638-03^[5], por termoprensagem a 150°C, durante 2 minutos.

A análise morfológica das nanofibras foi realizada por MET. Uma alíquota da suspensão foi diluída em água destilada e corada com solução de acetato de uranila 1,5% e, então, depositada em um gride de cobre para posterior análise em microscópio Tecnai™ G2 F20. O difratograma de raios X foram obtidos a temperatura ambiente e no intervalo de ângulos 2θ variando de 5 a 40°. O aparelho utilizado foi um difratômetro Universal de raios X, Carl-Zeiss-Jena, modelo URD6 a uma velocidade de 1,2° min⁻¹ operando a uma potência de 40 KV e 20 mA e radiação de CuKα (λ = 1,5406 Å).

As morfologias das superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos foram

investigadas utilizando-se um microscópio Carl-Zeiss DSM 940-A, à 5 kV. Os nanocompósitos foram fraturados em nitrogênio líquido e acoplados aos porta-amostras. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (± 15 nm).

As amostras moldadas por compressão foram avaliadas em ensaios mecânicos de tração. Estes ensaios foram realizados em equipamento EMIC DL3000, seguindo a norma ASTM D638^[5], com velocidade de 10 mm.min⁻¹ e célula de carga de 50kgf.

A montagem do sistema de biodegradação foi realizada segundo a norma ABNT – NBR 14283.^[6] As amostras foram moídas em fina consistência (aproximadamente 25 μm), utilizando-se um moinho criogênico. Os respirômetros foram mantidos a 28°C, durante cerca de 40 dias. Foram analisadas as amostras de TPS, PCL e TPS/PCL e TPS/PCL/NS5% e TPS/PCL/NS10%.

Resultados e discussão

A fig. 1 apresenta as micrografias de MET das nanofibras de sisal. Observa-se a forma acicular típica de nanofibras de celulose extraídas via hidrólise ácida, conforme observado por Hubbe et al., 2008. O valor médio do comprimento das NS foi de 210 ± 60 nm, e o diâmetro médio de 5 ± 2 nm, resultando em um L/d de 42. O difratograma de raios X das nanofibras de sisal pode ser observado também na fig. 1. Este apresenta pico em torno de 2θ igual a 22,6°, mostrando o perfil de celulose tipo I. O índice de cristalinidade para NS foi de 78%.

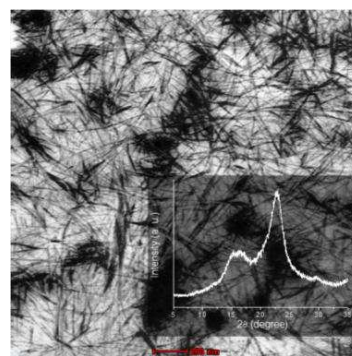


Fig.1 - Micrografia de MET e difratograma de raios X das nanofibras de sisal

Na fig. 2 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura da blenda TPS/PCL e dos nanocompósitos obtidos após a incorporação de NS. Nas micrografias dos nanocompósitos (Figuras 2-b, c) as NS são identificadas como

pontos brilhantes, contudo, estas não puderam ser visualizadas individualmente, revelando a presença de aglomerados homogêneos distribuídos, com diâmetros médios de 99 ± 25 nm para TPS/PCL/NS5% e de 111 ± 34 nm para TPS/PCL/NS10%.

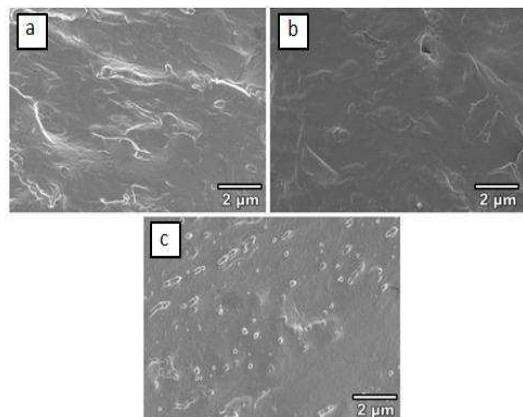


Fig.2 – Micrografias de MEV-FEG (a) TPS/PCL, (b) TPS/PCL/NS5% e (c) TPS/PCL/NS10%

Os valores de tensão e deformação na ruptura, e módulo elástico dos polímeros e nanocompósitos são apresentados na Tab. 1. Os nanocompósitos de TPS/PCL/NS5% obtiveram melhorias nas propriedades mecânicas: reforço, menor elongação e maior tensão máxima, sugerindo efeito sinérgico das nanofibras na blenda de TPS/PCL. Entretanto, para os nanocompósitos TPS/PCL/NS10% nota-se que não houve reforço e aumento da rigidez, como resultado da má dispersão dos aglomerados de NS sobre as propriedades mecânicas.

Tab. 1 - Propriedades mecânicas da blenda e dos nanocompósitos

Amostra	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo elástico (MPa)
TPS/PCL	7 ± 2	67 ± 9	66 ± 11
TPS/PCL/NS5%	$12,6 \pm 0,8$	40 ± 4	115 ± 8
TPS/PCL/NS10%	$3,9 \pm 0,5$	58 ± 2	50 ± 5

Na fig. 3 é apresentada a evolução de CO₂ resultante da biodegradação dos materiais de estudo e controle (somente solo compostado). Observou-se que os nanocompósitos apresentaram taxa de biodegradação maior que a blenda TPS/PCL. Este aumento na biodegradação pode estar relacionado à formação de canais, pela presença dos aglomerados de NS, que facilitaram a entrada de água e a migração e o ataque de micro-organismos ao material. Verificou-se que o

período de 37 dias não foi suficiente para observar o início da biodegradação de PCL.

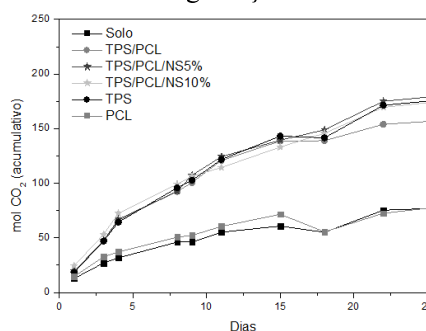


Fig. 3 – Evolução de CO₂ durante a biodegradação dos polímeros e nanocompósitos

Conclusões

Através de hidrólise com ácido sulfúrico foi possível obter nanofibras a partir de sisal com comprimentos e diâmetros médios de 210 e 5 nm, respectivamente, e com índice de cristalinidade de 78%. As amostras foram obtidas por extrusão e o nanocompósito PCL/TPS/NS5%, apresentou efeito de reforço significativo, no o que se deve à boa dispersão da nanocarga. O aumento no teor de nanofibras para 10% influenciou negativamente as propriedades, devido à presença de maiores aglomerados das nanofibras.

A evolução de CO₂ dos nanocompósitos indicou o favorecimento da biodegradação pela presença de nanofibras de celulose, uma vez que tais valores foram superiores nos nanocompósitos do que nas respectivas matrizes poliméricas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes, Fipai, Fapesp, e Projeto MPI Rede Agronano – Embrapa.

Referências

- American Society for Testing and Materials, Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, ASTM-D-882 2009.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas, Resíduos em solo—Determinação da biodegradação pelo método respirométrico, ABNT-NBR-14283, 1999.
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucian, L. A., and Sain, M. "Cellulosic nanocomposites, A review," *BioRes.* 3(3), 929-980, 2008.
- Moran, JI, Alvarez, VA, Cyras, VP, e Vazquez, A.; A extração de celulose e preparação de nanocelulose a partir de fibras de sisal, *celulose*, 15, 149-159, 2008 <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/sisal/> acesso em abril de 2013.
- Teodoro, Teixeira, E. M., Correa, A. C., Campos, A., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., *Polím.*, 21, 4, 280, 2011.