

ISSN 2175-8395

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

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**  
**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemos Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452,  
CEP 13560-970 – São Carlos, SP  
Fone: (16) 2107-2800  
Fax: (16) 2107-2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira  
Miori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra  
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula  
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim  
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana  
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano  
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley  
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures  
Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes,  
Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice,  
Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012), tiragem 300

**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 VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São  
Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012

Irregular

ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa, Morsyleide de  
Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira  
dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz  
Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria  
Tropical.

---

© Embrapa 2012



## Obtenção e Caracterização de Compósito Polimérico Biodegradável de Poli(ácido láctico) Reforçado com Fibras de Curauá para Aplicação em Tubetes

Araujo, Marco A.M.<sup>1</sup>; Sena Neto, Alfredo R.<sup>2</sup>; Marconcini, José M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>EMBRAPA Instrumentação Agropecuária – CNPDIA;

<sup>2</sup>PPGCEM, Universidade Federal de São Carlos.

E-mail de contato: marco\_em2@yahoo.com.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: PA5

### Resumo

Neste trabalho, foram obtidas e analisadas diferentes formulações de compósito de poli(ácido láctico) (PLA) reforçado com fibras vegetais de curauá. Este novo compósito é totalmente biodegradável em ambiente com condições adequadas de compostagem, tornando-se elegível como material de utilização em tubetes para plantio de mudas, uma vez que podem permitir o completo desenvolvimento de mudas e dispensar etapas de retirada dos tubetes do solo, além de suprimir a emissão de substâncias poluentes. No presente estudo, as propriedades do compósito PLA/ fibras de curauá foram obtidas comparativamente com as o PLA puro, via caracterização térmica, mecânica e morfológica.

Palavras-chave: Poli(ácido láctico), Compósitos biodegradáveis, Fibras lignocelulósicas, Curauá, Tubetes.

### Introdução

Na última década, houve um grande aumento no interesse direcionado à pesquisa, desenvolvimento e aplicação de materiais de apelo ambiental. Como resultado, os biodegradáveis têm surgido como uma alternativa viável à diminuição dos impactos causados pela crescente atividade e consumo humanos.

Devido à limitação de propriedades, versatilidade, capacidade de produção e tecnologia desenvolvida para essa relativamente nova classe de polímeros, estes possuem um potencial de suprimento de cerca de 10% do mercado atual de plásticos [1].

As propriedades de engenharia oferecidas pelos biopolímeros puros muitas vezes não são satisfatórias ou equivalentes àquelas oferecidas por certos materiais tradicionais. Isso se traduz como um motivo adicional para o reforçamento dos primeiros com uma segunda fase. Estudos acerca de

do efeito de reforço das fibras, condições de processamento e caracterizações de diferentes combinações fibra-matriz em biocompósitos foram conduzidos [2,3]. No entanto, estudos desta linha ainda são minoria. Pesquisas recentes mostram que as propriedades mecânicas específicas de biocompósitos são comparáveis àquelas de compósitos reforçados com fibras de vidro [4].

O poli(ácido láctico),  $\alpha$ -hidroxiácido utilizado no presente trabalho, é o primeiro polímero *commodity* a ser produzindo a partir de fontes anualmente renováveis [5]. É um polímero dotado das interessantes características de biocompatibilidade e bioabsortividade, sendo de grande interesse ambiental e biomédico. O PLA mostra boa resistência mecânica e boa estabilidade térmica, além muitas características em comum com resinas como o PET e o PP [5].

As fibras retiradas das folhas do curauá, utilizadas neste estudo, vêm surgindo como alternativa de reforço em materiais compósitos. Os



estudos acerca da fibra são recentes [6], vindo a ganhar expressão rapidamente nos últimos dez anos. A alta resistência mecânica das fibras de curauá levou a reconhecimento para aplicações industriais de engenharia. Contudo, para seu uso em compósitos, em grande parte dos casos, é realizado um tratamento de compatibilização na interface entre as duas fases, o que eleva os custos de produção. Tal fato, juntamente com os maiores custos dos polímeros biodegradáveis e sua produção em menor escala e ainda em estágios iniciais, pode levar à perda de competitividade no mercado.

Neste trabalho, buscou-se introduzir e estudar as propriedades de compósito biodegradável de PLA com fibras de curauá, para aplicação inicial sugerida para tubetes, entretanto, ressaltando-se também possibilidades para outras aplicações.

---

## Materiais e métodos

---

Para a obtenção dos compósitos, foram utilizadas fibras de curauá sem corte fornecidas pela Pematec (Santarém, PA). Como matriz foi utilizado PLA Ingeo 3251D (NatureWorks LLC).

Foram obtidas formulações do compósito por extrusão e injeção, com os seguintes teores mássicos em fibras, além do PLA puro: 5%, 10%, 15%, 20%, 30% e 40%. Em todas as análises, foram retiradas amostras provenientes dos corpos de prova injetados, para obtenção de propriedades em condições mais próximas à do produto final obtido a partir do compósito.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados de acordo com norma ASTM D638, em equipamento Emic DL 3000, com velocidade no travessão de 5 mm/min, célula de carga de capacidade de 3000 kgf e 5 repetições por formulação.

Para a análise de estabilidade térmica do PLA e dos compósitos, foi utilizado o analisador termogravimétrico Q500, TA Instruments. Objetivou-se a predição da estabilidade dos mesmos em processo. A massa das amostras variou na faixa entre 6 e 10 mg. Cada amostra foi submetida à taxa de aquecimento de 10 °C/min., da temperatura ambiente a pelo menos 550 °C. Foi utilizada atmosfera oxidativa com fluxo de purga na balança de 40 mL/min. e no interior do forno de 60 mL/min.

As análises em DSC foram realizadas em equipamento TA Instruments Q100 em fluxo de calor. Manteve-se a massa das amostras na faixa entre 6 e 9 mg, em panela de alumínio. Foi utilizada taxa de aquecimento de 10 °C/min, com temperatura inicial de equilíbrio de 40 °C e aquecimento até 210 °C, seguida de resfriamento a -

80 °C, estabilização e novo aquecimento a 210 °C. O fluxo de gás foi regulado para 60 ml/min. (atmosfera de nitrogênio).

Para a análise morfológica em MEV, as formulações foram crio-fraturadas após imersão em nitrogênio líquido. Para a fixação das amostras e condução de elétrons, foi utilizada fita de carbono. A metalização foi feita com deposição de ouro. Foi utilizado equipamento JEOL JSM 6510, com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV.

---

## Resultados e discussão

---

O comportamento em tração dos compósitos obtidos mostrou caráter predominantemente elástico, próximo àquele observado nas fibras vegetais individualmente. Também foi visto um comportamento rígido para o PLA puro. A tensão na ruptura dos compósitos não apresentou comportamento regular com o acréscimo de fibras. Entretanto, com exceção da formulação PLA + 15% curauá, os compósitos apresentaram valores médios menores que o PLA puro. A resistência mecânica da matriz pura e dos compósitos ficou na faixa entre 40 e 52 MPa. Devido ao comportamento essencialmente elástico das fibras e à restrição ao movimento das cadeias poliméricas da matriz, maiores teores do reforço fibroso diminuíram a deformação média dos compósitos até a ruptura. A relação de proporção direta entre o módulo elástico e a quantidade de fibras no compósito clarifica um efeito eficiente de reforço por parte das fibras de curauá. O valor de E aumentou 74% para o PLA com 40% de fibras em relação ao polímero puro.

Curvas TG nos materiais das amostras permitiram notar que com teores maiores de fibras, os compósitos apresentam um segundo estágio de degradação, com pequena perda de massa na faixa de 370-450 °C, correspondente parcialmente a uma perda de massa final do PLA e majoritariamente à degradação da lignina contida nas fibras. O primeiro estágio principal de perda de massa está relacionado à degradação do PLA e da fração de celulose e hemicelulose das fibras. Foi observado um efeito de aumento nas temperaturas de início de degradação e *onset* nas formulações com 5 e 10% de fibras frente ao PLA puro, indicando uma interação estável termicamente entre ambos os constituintes, prevalecendo sobre a menor estabilidade térmica das fibras até o teor de 10% w/w. Para concentrações superiores de reforço, a estabilidade térmica decaiu suavemente, tendo um efeito mais pronunciado na temperatura de início de degradação e com o aumento de 30% para 40% de curauá. Isto indica que a presença de quantidades de fibra acima de



30% aumenta significativamente a influência das características térmicas da fibra individualmente, levando a queda na estabilidade térmica.

Em relação aos ensaios por DSC, a queda no fluxo de calor na faixa de 59 – 64 °C se deve ao efeito de acomodação das moléculas da fase amorfa do PLA, chamada de envelhecimento físico, característico de poliésteres. Em temperaturas próximas a 145 °C observa-se um vale sutil na curva, correspondente à fusão de algumas regiões do polímero que possuem maior mobilidade, seguido de um evento exotérmico de cristalização das moléculas que ganharam mobilidade no aquecimento, mas continuam a ter configuração ordenada mais favorável energeticamente. A 166 – 169 °C há a fusão do PLA. Pouco acima de 95 °C, no resfriamento, há a cristalização no PLA.

Tem-se que a cristalinidade aumentou, comparando-se o polímero puro aos compósitos com 5, 10, 15 e 20% de curauá, diferentemente dos compósitos com 30 e 40%, mostrando que, em teores de reforço acima de 30%, há diminuição na cristalização da matriz.

Por fim, as micrografias eletrônicas de varredura indicam que há orientação e dispersão parcial nas fibras do compósito, atribuída às altas pressões e cisalhamentos durante o processamento do material. O aumento de 1000 x permite a observação e avaliação da interface entre o reforço e a matriz. No caso, é evidenciada interface sem interações químicas (ancoramento mecânico), por consequência da inserção de fibras sem qualquer tratamento superficial de compatibilização. Isso fez com que, durante a criofratura, ocorresse grande número de desacoplamentos (*pull outs*). Possivelmente, resíduos presentes de material envoltório proveniente das folhas do curauá contribuíram para a não totalidade da adesão.

---

## Conclusões

Mecanicamente, O PLA caracteriza-se por possuir alto módulo elástico em tração e alta rigidez. Dessa forma, já foi esperado que a influência das fibras nas propriedades mecânicas da matriz não se desse na mesma proporção que em outros polímeros menos rígidos. Entretanto, obteve-se grande aumento no módulo elástico (superior a 70%) com a adição de fibras em 40%. Não foi observada uma proporção entre o teor de fibras presente nos compósitos e a resistência à tração ou tensão na ruptura, porém, houve queda nos valores médios dessas propriedades em relação ao valor médio medido nas amostras de PLA puro. A adição de teores acima de 30% em massa de fibras

provocou queda na deformação até a ruptura. O balanço das propriedades mecânicas analisadas se mostrou favorável à composição com 15% de curauá.

O PLA não teve grande diminuição de estabilidade térmica com a adição de fibras. Com a presença de até 15% em massa de curauá, as interações fibra-matriz levaram a um leve aumento na estabilidade, que foi diminuída significativamente para os compósitos de 30 e 40% de reforço.

As fibras de curauá, em percentagens de massa de até 20%, elevaram os valores de cristalinidade do PLA, o que está de acordo com os maiores incrementos de propriedades mecânicas até esta concentração. As temperaturas de fusão e transição vítrea são afetadas com a presença de fibras, apresentando-se inversamente proporcionais à percentagem de segunda fase. A presença de fibras altera a janela de cristalização da matriz, modificando a cinética de cristalização.

As micrografias eletrônicas de varredura mostraram que não houve adesão completa entre as fibras de curauá sem tratamento superficial de compatibilização prévio e a matriz de PLA, gerando puxamento das fibras. Entretanto, houve ancoramento mecânico do reforço, juntamente com boa dispersão e separação das fibras em fibrilas, o que permitiu a melhoria das propriedades mecânicas em relação ao PLA puro.

---

## Agradecimentos

À CAPES, FINEP e EMBRAPA pelo incentivo financeiro.

---

## Referências

1. B. Momami, BSc. Theses, Worcester Polytechnic Institute, 2006.
2. P.A. Santos; M.A.S. Spinacé; K.K.G. Feroselli; M.A. De Paoli *Composites: Part A*, 2007, 38, 2404-2411.
3. W. Liu; M. Misra; P. Askeland; L.T. Drzal; A.K. Mohanty *Polymer*, 2005, 46, 2710-2721.
4. A.K. Mohanty; M. Misra; G. Hinrichsen *Macromol. Mater. Eng.*, 2000, 276/277, 1-24.
5. D.E. Henton; P. Gruber; J. Lunt; J. Randall in *Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites*, A.K. Mohanty; M. Misra; L.T. Drzal, Ed.; CRC Press, 2005, 1ª Ed., 527-578.
6. J.R. Araújo, MSc. Theses, Universidade Estadual de Campinas, 2009.