

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

ETUDO DO EFEITO DO TEMPO DE MISTURA DO PERÓXIDO DE DICUMILA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOBIOCOMPÓSITOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)/NANOWHISKERS DE ALGODÃO

Santos, J. J. M.¹, Melo, D. D.¹, Medeiros, E. S.², Santos, A. S. F.¹, Carvalho, L. H.³, Costa, M. C. B.¹, Mattoso, L. H. C.⁴, Paskocimas, C. A.¹, Vitorino, M. B. C.³.

¹ Departamento de Engenharia de Materiais - DEMat, UFRN, Natal /RN, daniel.melo@ufrnet.br; ² Departamento de Engenharia de Materiais - DEMat, UFPB, João Pessoa/PB; ³ Departamento de Engenharia de Materiais - DEMat, UFCG, João Pessoa/PB; ⁴ Laboratório Nacional de Nanotecnologia para a Agricultura, Embrapa Instrumentação, São Carlos/SP.

Projeto Componente - PC4 Plano de Ação - PA5

Resumo

Os nanowhiskers de celulose (NWC) extraídos do algodão natural foram utilizados como nanoreforço natural na preparação de nanobiocompósitos tendo como matriz o poli(ácido láctico) (PLA). A extração dos NWC foi realizada por hidrólise ácida, seguida de neutralização por diálise. Os NWC foram liofilizados e misturados com o PLA em um misturador interno, adicionando ou não 1 pcr de peróxido de dicumila no tempo inicial ($t = 0$), no tempo intermediário ($t = 3$) e no minuto final da mistura ($t = 9$ min). Posteriormente, foram obtidos filmes por prensagem a quente e confeccionados corpos de prova para ensaios de resistência à tração.

Palavras-chave: nanowhiskers de celulose, nanobiocompósitos, peróxido dicumila e poli(ácido láctico).

Introdução

Os polímeros derivados de recursos renováveis podem ser definidos como aqueles que sofrem cisão da cadeia microbiana levando a fotodegradação, hidrólise e oxidação, sendo assim considerados como alternativas viáveis e promissoras para substituir os polímeros convencionais, pois eliminam os resíduos provenientes do petróleo e atendem as preocupações ambientais (RAQUEZ *et al.*, 2012). Portanto, ao longo das últimas décadas, nanobiocompósitos, que é a combinação de um reforço natural (por exemplo, nanowhiskers de celulose, nanoclays) com matrizes poliméricas de recursos renováveis (por exemplo, PLA, PHB), têm sido utilizados como alternativa na substituição de compósitos sintéticos reforçados com fibras de vidro (AHMAD, 2012).

Os NWC devido ao seu caráter hidrofílico tendem a sofrer agregação irreversível da fibrila durante a secagem por meio de um processo de ornificação, durante o qual são criadas ligações de hidrogênio adicionais entre as microfibrilas adjacentes (TINGAUT, 2010). Para os nanocompósitos alcançarem melhores propriedades

mecânicas e térmicas se faz necessário melhorar a interação entre NWC/matriz polimérica, de forma e

o que uma boa compatibilidade resulte num aumento nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos (RUSLI, 2011). Para isso, incorporou ao processo o peróxido dicumila (PDC) e o ácido láctico no intuito de melhorar a adesão interfacial de seus componentes. O PDC tende a decompor-se formando radicais livres que por sua vez poderá reagir com o grupo hidroxila do PLA e dos NWC e o ácido láctico (AL) com abertura do anel do dímero cíclico liberando o grupo hidroxila, no intuito de reagir com a superfície dos NWC (KALIA *et al.*, 2011).

Seguindo os estudos de Ahmad, 2012, onde usou na preparação dos nanocompósitos em uma mistura em pó do PLA/NWC e em outra de PLA/NWC com Anidrido Maleico (AM). Essas misturas foram empregadas com o intuito de melhorar a dispersão e a interação dos NWC com a matriz de PLA. No processo de secagem dos NWC utilizou a liofilização, e na etapa de processamento o misturador interno seguido de prensagem a quente.

No presente trabalho, foi produzido nanocompósitos de PLA/NWC e de PLA/NWC/DCP com 1 phr do PDC e o AL onde estudou o efeito da adesão interfacial, entre a matriz

de PLA e os NWC. Os resultados foram analisados através do aspecto morfológico e das propriedades mecânicas dos nanocompósitos.

Materiais e métodos

Materiais

Nesse trabalho foi utilizado poli(L-ácido láctico) tipo 4042D fornecido pela NatureWorks LLC e também, peróxido dicumila (DCP) comercial, RETILOX DPP 99, como agente funcionalizador da interface PLA e NWC. Como fonte de celulose foi utilizado algodão comercial. Os reagentes utilizados foram todos grau analítico e foram utilizados conforme recebidos.

Extração dos NWC

As fibras de algodão foram trituradas em um moinho de facas, em seguida, passaram por um processo de extração contínua envolvendo um solvente apolar (ciclohexano) e logo depois, um solvente polar (metanol), retirando com isso, as impurezas existentes nas fibras. As fibras depois de secas foram então tratadas, via solução de ácido sulfúrico (64% v/v), seguindo o procedimento a seguir.

O procedimento para a obtenção dos *whiskers* teve por base o descrito por Dong *et al.* [1998], Mathew e Dufresne [2002] e Bondancia *et al.* [2010] em um béquer de vidro, adicionou-se 80 ml de solução de ácido sulfúrico (64% v/v) e aqueceu-se até 60°C em um banho de óleo de silicone (VETEC). Posteriormente, adicionaram-se 2,4 g de algodão e manteve-se o sistema sob agitação a 60°C por 20 min. Após esse período, a suspensão foi diluída em 160 ml de água destilada gelada. A suspensão obtida foi centrifugada para eliminação do sobrenadante altamente ácido e o material resultante foi neutralizado (pH entre 6 e 7) com um fluxo contínuo de água por diálise, acondicionou-se a suspensão aquosa em um recipiente de vidro com tampa, onde se adicionou algumas gotas de clorofórmio, para evitar o aparecimento de fungos, em seguida, a suspensão de NWC foi levada para um sistema fechado de refrigeração. Por fim, para a secagem total dos NWC, utilizou-se o processo de secagem por liofilização durante um período de 24 horas.

Preparação dos nanobiocompósitos de PLA

O PLA puro e as formulações de PLA com NWC e PDC foram misturadas por 10 minutos à 180°C e 60 rpm, utilizando um misturador interno da Haake. Em cada formulação Munoz, (2012) variou o tempo de mistura do peróxido na formulação. Outra variável avaliada foi a inserção

dos NWC no início da mistura ou no PLA fundido, conforme descrito na Tab 1.

Tab 1 – Condições de mistura das formulações de PLA puro e PLA com NWC e DCP.

	Formulações	Tempo do NWC (min)	Tempo do NWC (min)	Tempo do DCP (min)	NWC (%)	PDC (phr)
	PLA PURO	-	-	-	-	-
AMOSTRA 1	PLA + NWC + DCP-t ₀ 1phr	0	0	0	2	1
AMOSTRA 2	PLA + NWC, DCP-t ₉ 1phr	0	0	9	2	1
AMOSTRA 3	PLA, NWC-t ₃ + DCP-t ₃ 1phr	3	3	3	2	1
AMOSTRA 4	PLA, NWC - t ₃ , DCP-t ₉ 1phr	3	3	9	2	1

Preparação dos filmes

Foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade para 24kgf. As formulações foram moídas criogenicamente, secas em estufa à vácuo à 60°C por 12 horas e prensadas por 2,5 minutos à 170°C, utilizando uma pressão de aproximadamente 5 Kgf.

Resistência à tração

O ensaio de resistência à tração foi realizado conforme diretrizes gerais da norma ASTM D 882, os corpos-de-prova no formato tiras foram preparados a partir dos filmes obtidos por prensagem a quente. A taxa de deformação utilizada foi de 1%/min. Os dados de resistência à tração baseiam-se na média aritmética e desvio padrão de 05 corpos-de-prova.

Resultados e discussão

De acordo com o gráfico da Fig. 1, na tensão máxima, a amostra 1 em que o PLA, NWC e o DCP foram adicionados no tempo inicial (t₀) apresentou uma maior resistência à tração, em comparação com as demais, já as amostras onde os NWC e o PDC foram adicionados em tempos diferentes apresentaram resistência à tração muito próximas. Fazendo um comparativo das amostras 1,2,3 e 4 com a amostra de PLA puro, notou-se um acréscimo significativo da resistência à tração na amostra 1, isso só vem justificar o ganho de propriedades mecânicas com introdução dos nanowhiskers de celulose combinado com o PDC na matriz polimérica de PLA. Porém, nas amostras 2,3 e 4, provavelmente devido à degradação do polímero em função da sua

exposição à atmosfera ambiente em altas temperaturas acarretando na diminuição nas propriedades mecânicas quando relacionado com a amostra 1.

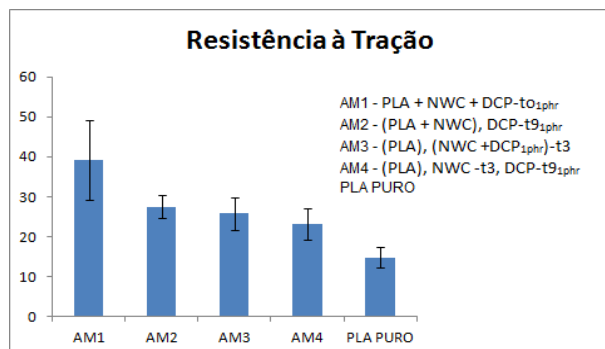


Fig 1 – Resultados de resistência à tração do PLA puro e dos nanobiocompósitos de PLA/NWC misturados em diferentes condições.

Conclusões

Com a incorporação do NWC juntamente com o PDC houve uma melhora na interação entre o PLA e os NWC, conforme mostrado na análise de resistência à tração indicando um maior ganho de propriedade mecânica, na amostra 1 onde foram incorporados na matriz de PLA, o PDC e os NWC no tempo (t_0).

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes e o Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

Referências

ASTM D 882 --12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Janeiro de 2005.

AHAMAD, E.E.M., LUYT, A.S., Morphology, thermal, and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)/sisal whisker nanocomposites. *Polymer Composites*, 2012, 33, 1025-1032.

DONG, X. M.; REVOL, J. F. & GRAY, D. G.

Effect of microcrystallite preparation Cellulose, conditions on the formation of colloid crystals of cellulose, 1998, 5, 1, 19-32.

DUFRESNE, A., Processing of Polymer Nanocomposites Reinforced with Polysaccharide Nanocrystals, 2010, 15, 4111-4128.

KALIA, S., DUFRESNE, A., CHERIAN, B.M., KAITH, B.S., AVÉROUS, L., NJUGUNA, J., NASSIOPOULOS, E., Cellulose based Bio and Nanocomposites: A Review, *Journal of polymer science*, 2011.

MATHEW, A. P. & DUFRESNE, A., morphological investigation of nanocomposites from Biomacromolecules, sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers, 2002, 3, 3, 609-617.

MUNOZ, P.A.R., BETTINI, S.H.P., Assessment of the utilization of different peroxide dispersion media on the Controlled degradation of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 1-8.

RAQUEZ, J.-M, MURENA, Y., AZIZI SAMIR, M.A.S.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach. *Composites Science and Technology*, 2012, 72, 544-549.

RUSLI, R., Interfacial micromechanics of natural cellulose whisker polymer nanocomposites using Raman spectroscopy. Tese de Doutorado, University of Manchester, 2011.

TINGAUT P., ZIMMERMANN T., LOPEZ-SUEVOS F., Synthesis and Characterization of Bionanocomposites with Tunable Properties from Poly(lactic acid) and Acetylated Microfibrillated Cellulose. *Biomacromolecules*, 2010, 11, 454-464.