

CORREA, A. C. Preparação de nanofibras de celulose a partir de fibras de curauá para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com EVA. Tese, UFSCar, São Carlos. 2010.

ENGELBERG, I.; KOHN, J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study. *Biomaterials*, v. 12, n. 3, p. 292-304, 1991. ISSN 0142-9612

Joshi, S.V.; Drzal, L.T.; Mohanty, A.K.; Arora, S. 2004. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, pp. 371-376. DOI: 10.1016/j.compositesa.2003.09.016.

Leão, A.L.; Caraschi, J.C.; Tan, I.H. 2000. Curaua fiber- A tropical natural fiber from Amazon - potential and applications in composites. In: Frollini, E.; Leão, A.L.; Mattoso, L.H.C. (Eds.) *Natural polymers and agrofibers composites*, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos. ISBN: 85-86463-06-X

LEÃO, A.L.; MACHADO, I.S.; DE SOUZA, S.F.; SORIANO, L. Production of curauá (*Ananas erectifolius* L.B. Smith) fibers for industrial applications: characterization and micropropagation. In: *Acta Horticulturae* 822, 2009, p.227-238. Disponível :http://www.actahort.org/books/822/822_28.htm.

Martins, M.A.; Kiyohara, P.K.; Joékes, I. 2004. Scanning electron microscopy study of raw and chemically modified sisal fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 2333-2340. DOI: 10.1002/app.21203.

MUKHERJEE, P.S.; SATYANARAYANA, K.G. Structure and properties of some vegetable fibers, Part 2: Pineapple fibre. *Journal of Materials Science*, v. 21, p. 51-56, 1986.

Sao, K.P.; Samantaray, B.K.; Bhattacharjee, S. 1994. X-ray study of crystallinity and disorder in ramie fiber. *Journal of Applied Polymer and Science* 52, 1687-1694. DOI: 10.1002/app.1994.070521203.

SENA NETO, A.R.; ARAUJO, M.A.M.; SOUZA, F.V.D.; MATTOSO, L.H.C.; MARCONCINI, J.M. Characterization and comparative evaluation of thermal, structural, chemical, mechanical and morphological properties of six pineapple leaf fiber varieties for use in composites. *Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 529-537, 2013.

ESTUDO MORFOLÓGICO DO NANOCOMPÓSITO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE/NANOFIBRAS DE ALGODÃO (PEBD/NC)

*Kelcilene B. R. Teodoro^{1,2}, Ana Carolina Corrêa¹, Eliangela de M. Teixeira³, José Manoel Marconcini¹, Luiz Henrique Capparelli Mattoso¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia ao Agronegócio, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

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

³Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT, Barra do Garças, MT.

*kbr.teodoro@gmail.com

Classificação: Bionanocompósitos.

Resumo

Este trabalho buscou a obtenção de nanofibras de celulose (NC) a partir de fibras de algodão e sua incorporação em matriz de polietileno de baixa densidade (PEBD). As nanofibras de celulose foram obtidas a partir da hidrólise ácida das fibras de algodão (HCl) e as condições reacionais foram 45°C e 75 minutos. Para aplicação das nanofibras em PEBD foi utilizado anidrido maleico como agente compatibilizante. A análise morfológica de NC foi feita por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e mostrou a obtenção de nanoestruturas agulhadas e poucos aglomerados. Os nanocompósitos foram formulados com 1% e 3% de NC, e produzidos sob a forma de filmes planos utilizando-se técnicas de extusão. A análise morfológica dos nanocompósitos foi realizada empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados deste estudo confirmaram a incorporação e interação destes à matriz

polimérica. A concentração com melhor dispersão e menor formação de aglomerados foi a de 1% (m/m) de NC em PEBD.

Palavras-chave: Nanocelulose; Nanofibras de celulose; Nanocompósitos; Polietileno de baixa densidade.

MORPHOLOGICAL STUDY OF NANOCOMPOSITE LOW DENSITY POLYETHYLENE/COTTON NANOFIBERS (LDPE/NC)

Abstract

This research proposed the obtainment of cellulose nanofibers from cotton fibers and their application in low density polyethylene matrix (LDPE). Cellulose nanofibers were obtained from acid hydrolysis of cotton fibers (HCl) and the reaction conditions were defined as 45°C and 75 minutes. To application of nanofibers in LDPE was used maleic anhydride as coupling agente. Morphological analysis of NC was performed by transmission electron microscopy (TEM) and it showed rod-like nanostructures and with few clusters. The nanocomposites were formulated with 1% and 3% NC, and produced like flat films using extrusion techniques. Morphological analysis of nanocomposites was carried out using the technique os scanning electron microscopy (SEM). The results of this study confirmed and the interaction of nanofibers in polymeric matrix. The concentration that showed good dispersion and smaller clusters was 1% (w/w) NC in LDPE.

Keywords: Nanocellulose; Cellulose nanofibers; Nanocomposites; Low Density Polyethylene.

1 INTRODUÇÃO

O crescente interesse por materiais de fonte renovável com propriedades diferenciadas tem possibilitado a inserção de produtos e resíduos da agricultura nas mais diversas áreas de pesquisa, reduzindo os custos do produto final, além de promover um destino racionalizado a estes resíduos, agregando-lhes valor. Neste sentido, estudos tem demonstrado a possibilidade de aplicação de estruturas celulósicas em matrizes poliméricas, conferindo-lhes reforço mecânico (SIQUEIRA et al., 2010). Pesquisas têm explorado a possibilidade de extração de nanoestruturas celulósicas a partir de fibras vegetais, como o algodão (TEIXEIRA et al., 2010). O algodão é uma fonte de fibras que apresenta elevado teor de celulose (> 97%) e baixo teor de componentes não celulósicos, o que o torna uma fonte atrativa para obtenção de nanofibras celulósicas com elevada pureza e alto índice de cristalinidade.

A produção de nanocompósitos poliméricos a partir de matrizes poliolefinicas (polietilenos e polipropilenos) e estruturas celulósicas é dificultada pela grande diferença de polaridade entre ambas as fases. Por esta razão, estudos recentes buscam estratégias de compatibilização, sendo o principal agente compatibilizante utilizado o anidrido maleico. Neste sentido, este estudo buscou a obtenção de nanofibras de celulose a partir de fibras de algodão, e sua aplicação em polietileno de baixa densidade (PEBD), utilizando-se anidrido maleico como agente compatibilizante. Este esforço de pesquisa se fez no intuito de fomentar o uso de matérias primas de fontes renováveis, provenientes da agroindústria brasileira, devido a sua abundância, acessibilidade, e por ser um insumo de alta produtividade no Brasil.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo das nanofibras de algodão (NC)

A extração das nanofibras de celulose ocorreu via hidrólise ácida de fibras de algodão comercial (5,0 g), empregando-se 100 mL de ácido clorídrico (HCl 1 mol.L⁻¹), sob temperatura constante de 45°C durante 75 minutos. Em seguida, adicionou-se 500 mL de água deionizada gelada para posterior centrifugação. A suspensão aquosa resultante foi dialisada até neutralidade e ultrassonificada durante 5 minutos, e liofilizadas. O material seco (5,0 g) foi misturado a 10,0 g de anidrido maleico, sob sonificação durante 3 minutos, sob temperatura constante de 60°C. A mistura reacional foi centrifugada com sucessivas lavagens com água destilada até pH = 7. As nanofibras (NC) foram liofilizadas para posterior incorporação em polietileno de baixa densidade (PEBD).

2.2 Preparo dos nanocompósitos (PEBD/NC)

As nanofibras de algodão foram utilizadas para o preparo dos nanocompósitos PEBD/1NC e PEBD/3NC, com formulações de 1% e 3% em massa de nanocarga, respectivamente. Os nanocompó-

sitos foram obtidos por processamento em extrusora dupla rosca co-rotante (COPERION LTDA, SP, Brasil), com seis zonas de aquecimento: 130, 140, 145, 145, 150 e 150°C e rotação de 300 rpm. Após a obtenção dos peletes, filmes dos nanocompósitos foram obtidos em extrusora monorosca (AX Plásticos, Brasil) com matriz para filmes planos, com rotação de 100 rpm e temperaturas de 140, 160 e 170°C. Todas as formulações foram processadas sob estas mesmas condições.

2.3 Análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Suspensões aquosas (0,05% m/m) de nanofibras de algodão foram preparadas após sob sonificação (3 minutos) e coradas com solução 1,5% de acetato de uranila. Uma gota desta suspensão foi colocada sobre suportes ultrafinos (“grides”) de cobre (400 mesh, Ted Pella - Nº 01822) e deixada secar em dessecador por 24 horas. As análises foram realizadas em equipamento Tecnai™ G2 F20 no modo STEM, em campo escuro. As dimensões das nanofibras foram medidas utilizando o software Image Pró-plus, e no mínimo 50 medidas foram obtidas para diâmetro e comprimento.

2.4 Análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia da fibra de algodão e da superfície de fratura criogênica dos nanocompósitos foi investigada utilizando-se um microscópio da marca JEOL (JSM-6510). Uma pequena quantidade de algodão moído foi misturada com água, sob agitação, e gotejada sobre fita de carbono dupla-face fixada ao porta-amostras, e seca em dessacador. Os filmes de PEBD foram fraturados após congelamento em nitrogênio líquido, e fixados no porta-amostras do equipamento (“stubs”) com auxílio de fita de carbono dupla-face. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro (90s/40 mA).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo morfológico das estruturas celulósicas e dos nanocompósitos

As micrografias das fibras e das nanofibras de algodão são apresentados na Figura 1.

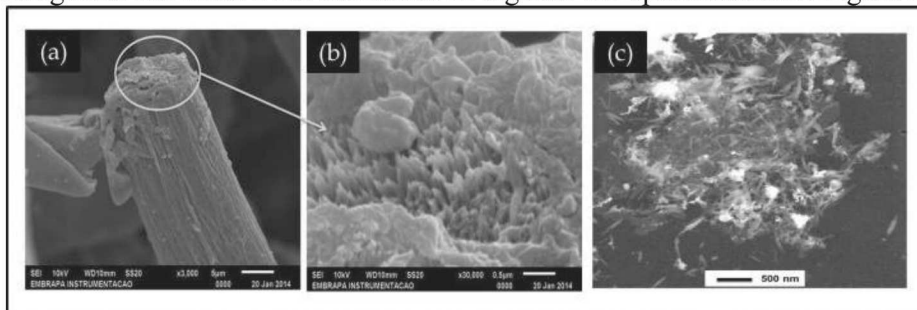


Figura 1. Fibra de algodão (a). Em destaque (b) visualizam-se as microfibrilas unidas por uma matriz de lignina e hemiceluloses. Em (c) é possível observar as nanofibras celulósicas de algodão (NC).

Por meio das micrografias das fibras de algodão (Figura 1-a e 1-b) verifica-se a estrutura típica de uma fibra vegetal, composta por feixes de microfibrilas celulósicas longas e finas, com diâmetros de cerca de 60 nm. A micrografia da nanofibras de algodão (Figura 1-c) mostra a presença de estruturas com o formato acicular típico de *whiskers* (KLEMM et al. (2005)), com diâmetros médios de 22 ± 4 nm e comprimentos médios de 190 ± 36 nm, indicando que as condições reacionais empregadas foram capazes de remover constituintes não celulósicos e individualizar os nanocristais presentes nas fibras celulósicas. Mesmo após reação com anidrido maleico, nanofibras individualizadas puderam ser observadas, e pouco aglomerados foram encontrados.

A Figuras 2 apresenta as micrografias obtidas por análise morfológica da superfície de fratura criogênica dos filmes. São apresentadas as micrografias obtidas para o PEBD puro (Figura 2-a) e para os nanocompósitos PEBD/1NC (Figura 2-b) e PEBD/3NC (Figura 2-c).

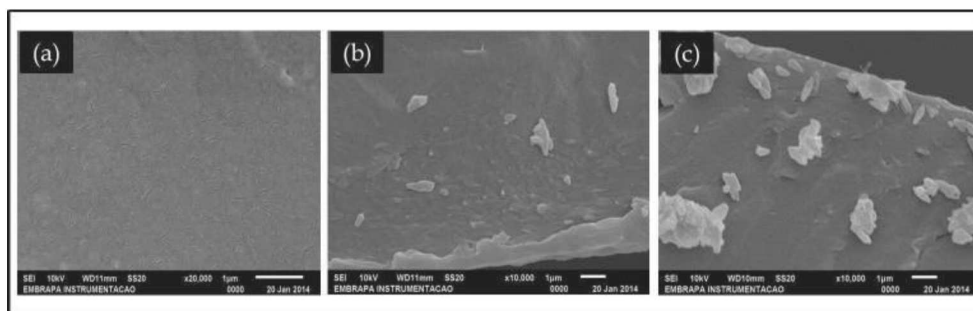


Figura 2. Micrografias da superfície de fratura criogênica do (a) PEBD puro, (b) PEBD/1NC e (c) PEBD/3NC

Observa-se, para o polímero puro, uma superfície lisa, na qual não encontram-se estruturas referentes às impurezas. Em contrapartida, nas superfícies de fratura criogênica dos nanocompósitos podem ser verificadas as nanofibras de algodão. Para a amostra PEBD/1NC, são encontradas estruturas com cerca de 1 µm, possivelmente recobertas pelo polímero. Para a amostra PEBD/3NC são observados pequenos aglomerados. Não foram observadas cavidades resultantes da remoção da nanocarga, indicando adesão entre os componentes.

4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados pelos estudos morfológicos mostraram a possibilidade de obtenção de nanofibras de celulose a partir da hidrólise ácida de fibras de algodão. As nanofibras mantiveram-se individualizadas mesmo após reação com anidrido maleico. Estas nanofibras foram incorporadas ao PEBD, constituindo nanocompósitos PEBD/NC sob a forma de filmes planos a partir de extrusão. A análise morfológica dos nanocompósitos confirmou a presença de nanofibras celulósicas, sugerindo que o uso de anidrido maleico combinado à celulose possibilitou pouca aglomeração das nanofibras de algodão e interação entre as fases.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao PPGQ-UFSCar, à Embrapa Instrumentação, à Braskem, às instituições Fipai, Fapesp, CNPq, Capes.

REFERÊNCIAS

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H. P. & BOHN, A. "Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material". *Angewandte Chemie*, v. 44, n. 22, 3358 - 3393, 2005.

SIQUEIRA, G.; TAPIN-LINGUA, S.; PEREZ, D. da S. & DUFRESNE, AL. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. *Cellulose*, v. 17, n. 6, 1147-1158, 2010.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. & MATTOSO, L. H. C. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 20, n. 4, 264-268, 2010.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DOS CLONES PC 119, PM 10, PB 291, E RRIM 600

Maycon Jhony Silva^{1,2}, Rogério Manoel Biagi Moreno², Erivaldo J. Scaloppi Jr.³, Paulo de Souza Gonçalves⁴, Luiz Henrique Capparelli Mattoso², *Maria Alice Martins²

¹ Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ² Embrapa Instrumentação (LNNA), São Carlos, SP. ³ Centro de Seringueira e Sistemas Agroflorestais – IAC, Votuporanga, SP. ⁴ Instituto Agronômico (IAC)/Embrapa, Campinas, SP.

*maria-alice.martins@embrapa.br