

AVALIAÇÃO REOLÓGICAS DE FORMULAÇÕES AMIDO/NANOCRISTAIS DE CELULOSE PARA APLICAÇÃO EM CASTING CONTÍNUO

Rodrigo Ambrosio Rodrigues de Carvalho^{1,2}, Francys K.V. Moreira², Luiz H. C. Mattoso¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil. *luiz.mattoso@embrapa.br.

²Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

Classificação: Métodos e Processos para Aumento da Escala de Produção de Nanoprodutos de interesse do Agronegócio

Resumo

Este trabalho buscou avaliar o comportamento reológico de formulações de amido incorporadas com nanocristais de celulose comerciais para fabricação de plásticos biodegradáveis por *casting* contínuo. Soluções de amido de milho foram preparadas por gelatinização do polímero a 85 °C e incorporadas com 1 e 2 % de nanocristais de celulose. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e determinações de viscosidade. Os nanocristais de celulose apresentaram uma estrutura cristalina bifásica composta por celulose tipo I e II. A formulação de amido com 1 % de nanocristais de celulose apresentou viscosidade de 100 Pa s, adequada para o processo de *casting*, porém a incorporação dos nanocristais a 2 % e abaixo do limiar de percolação (~5%) reduziu a viscosidade da formulação. Portanto, os parâmetros do *casting* contínuo devem ser ajustados para compensar o efeito de afinamento imposto pelos nanocristais à formulação de amido.

Palavras-chave: Plástico Biodegradável; Processamento; Viscosidade; Limiar de Percolação.

RHEOLOGICAL EVALUATION OF STARCH/CELLULOSE NANOCRYSTALS FORMULATIONS INTENDED FOR CONTINUOUS CASTING

This study was aimed at evaluating the rheological behavior of starch formulations incorporated with commercial cellulose nanocrystals for biodegradable plastics production by continuous casting. Corn starch solutions were prepared by gelatinizing the polymer at 85 °C and incorporated with cellulose nanocrystals at 1 and 2 %. Samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and viscosity determinations. The cellulose nanocrystals presented a biphasic crystalline structure composed of cellulose type I and II. The starch formulation with 1 wt.% cellulose nanocrystals had a viscosity of 100 Pa s, which is suitable for continuous casting process, however incorporation of nanocrystals at 2% and below the percolation threshold (~ 5%) reduced the viscosity of the formulation. Therefore, the continuous casting parameters should be adjusted to balance the thinning effect imposed by nanocrystals.

Keywords: Biodegradable Plastic; Processing; Viscosity; Percolation Threshold.

1 INTRODUÇÃO

O amido é um material biodegradável e promissor para a fabricação de plásticos para embalagem, afinal, além de baixo custo de produção e abundância, ele apresenta o caráter sustentável tão pesquisado atualmente (THIRE et al., 2004). Os plásticos produzidos com amido ainda apresentam algumas restrições, tais como permeabilidade relativamente alta ao vapor d'água (MALI et al., 2004). Essa interação com a água é um fator limitante para a sua comercialização e um problema a solucionar, uma vez que as propriedades mecânicas do filme são alteradas pela umidade relativa do ar e, portanto, prejudicando a estocagem e inclusive no uso de certos produtos (THIRE et al., 2004; LOURDIN et al., 1997).

Uma alternativa para solucionar as limitações dos plásticos de amido consiste na incorporação de nanocristais de celulose (NCC) e formação de um nanocompósito (LEE et al. 2014). Os nanocristais de celulose (NCC) são estruturas cristalinas em formato de agulha com diâmetro variando na faixa de 4 a 20 nm e comprimento variando entre 100 a 1000 nm, além de apresentarem uma elevada cristalinidade. Eles podem ser isolados a partir das nanofibrilas de celulose, encontradas em algas, fibras vegetais e animais marinhos, por meio de processos químicos como a hidrólise ácida ou oxidação (TAIPINA; FERRAREZI & GONÇALVES, 2011). Tais NCC apresentam propriedades térmicas, óticas, químicas e mecânicas específicas, baixa densidade e grande área superficial, além de serem biodegradáveis, características fundamentais para utilização em nanocompósitos e plásticos biodegradáveis (LEE et al., 2014).

Estudos focados na obtenção de nanocompósitos amido/NCC vêm utilizando a extrusão como método de preparação (LEITE et al. 2016), porém ainda são problemáticos porque a dispersão dos NCC na matriz não é efetiva, o que causa aglomerações e assim não reforça o nanocompósito como um todo. Um método alternativo seria o *casting* contínuo, pois este seria capaz de produzir filmes de amido de forma escalonada a partir de soluções aquosas. Neste caso, as formulações aquosas amido/NCC precisam ser caracterizadas quanto ao seu comportamento reológico de forma a viabilizar os parâmetros do *casting* contínuo.

O objetivo do presente estudo foi caracterizar reologicamente formulações de amido incorporados com NCC para posterior fabricação de plásticos biodegradáveis por *casting* contínuo. O efeito da inclusão de NCC em soluções concentradas de amido foi avaliado por medidas de viscosidade dinâmica em função da concentração de NCC.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizados amido de milho (teor de amilose de 28%; teor de amilopectina 72%) e NCC comercial (número CAS 9004-34-6) (diâmetro 5 – 20 nm, comprimento 150 – 200 nm) adquiridos da Ingrediam e University of Maine, respectivamente. Todas as amostras foram preparadas utilizando exclusivamente água deionizada ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

2.2 Preparação de formulações amido/NCC

As formulações amido/NCC preparadas pela gelatinização do polímero a 85 °C. Inicialmente, massas precisas de NCC foram adicionadas em água, seguido pelo tratamento da suspensão com ultrassom de ponteira por 5 min. A suspensão foi então aquecida à 70 – 80°C e o amido foi adicionado a uma concentração de 7%. O aquecimento foi mantido sob agitação 1000 rpm por 30 min para completar a gelatinização do polímero. Finalmente, a solução foi resfriada e imediatamente submetidas a ensaios reológicos. As concentrações de NCC foram de 1 e 2 %.

2.3 Técnicas de caracterização

A estrutura dos NCC foi caracterizada por difratometria de raios X (DRX) utilizando um equipamento XRD 6000 (Shimadzu Corporation) operando com radiação Cu K_{α} ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) monocromatizada com um filtro de Ni. O ânodo de cobre foi excitado com uma tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. A intensidade do feixe difratado foi coletada à 25°C na faixa de ângulos de Bragg de 5 – 45° utilizando uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} . A viscosidade dinâmica (η) das formulações amido/NCC foi determinada em um reômetro rotacional ARES (Rheometrics) operado pelo Software RSI, utilizando geometria de cilindros concêntricos. Os perfis de viscosidade foram registrados na temperatura de 25 °C variando a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) entre 0,01 e 100 s^{-1} .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, o NCC comercial utilizado neste estudo teve sua estrutura caracterizada por DRX, Figura 1. Pode-se observar picos de difração por volta de 12,0° de 2θ (pico característico da

celulose tipo II) e em 14,9°, 16,6°, 20,1°, 22,4° e 34,5° de 2θ (picos característicos da celulose tipo I) (KHANJANZADEH et al. 2017). Dependendo do tratamento a que a celulose nativa for submetida - químico e/ou térmico - há diferentes alterações nas dimensões da cela unitária e, conseqüentemente, na sua estrutura cristalina, o que resulta nos diferentes polimorfos da celulose (SILVA & D'ALMEIDA, 2009). Neste caso, o NCC utilizado neste trabalho apresenta uma estrutura cristalina bifásica composta por celulose tipo I e II.

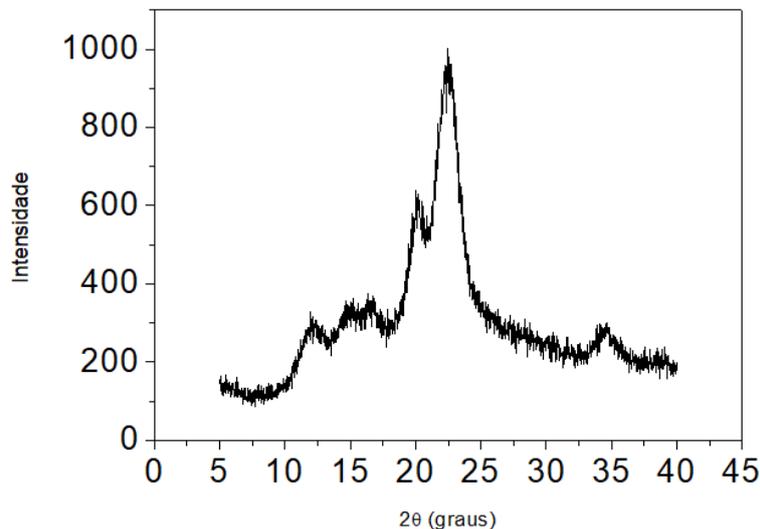


Figura 1: Perfil de DRX para NCC comercial.

A Figura 2 apresenta a caracterização reológica das formulações de amido contendo 1 e 2 % NCC. A Figura 2a mostra que para ambas formulações a tensão de cisalhamento (σ) segue uma tendência aproximadamente linear com relação à taxa de cisalhamento (γ), comportamento típico de fluido newtoniano. Uma vez que o caráter pseudoplástico das soluções de amido é amplamente conhecido, os resultados da Figura 1 podem ser explicado pelo fato de que as formulações foram analisadas logo após a gelatinização, logo sofreram o fenômeno de afinamento devido à agitação mecânica imposta no processo. O comportamento viscosimétrico das formulações é ilustrado nos perfis de viscosidade dinâmica (η) em função da taxa de cisalhamento (γ), Figura 2b.

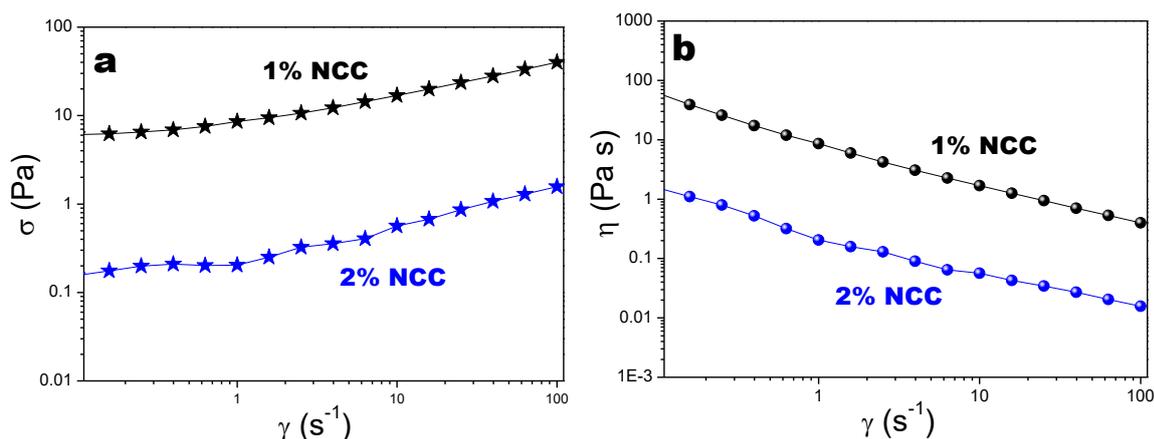


Figura 2: (a) tensão de cisalhamento (σ) vs. taxa de cisalhamento (γ) (25 °C) e (b) viscosidade dinâmica (η) em vs. taxa de cisalhamento (γ) (25 °C) para formulações de amido (7%) contendo 1 e 2 % NCC.

Podem ser notados que as formulações ainda apresentaram redução da viscosidade, logo pseudoplasticidade, mesmo sob efeito de afinamento, para ambas as concentrações de NCC. Além disso, nota-se que o aumento da concentração de NCC tende a reduzir a viscosidade da formulação de amido. Isto é explicado pela interferência dos NCC sobre a rede tridimensional formada pelas

moléculas solubilizadas de amido. É amplamente conhecido que os NCC também apresentam a capacidade de estabelecer uma rede tridimensional de percolação cujo o limiar é dado por $\chi_c = 0,7/(L/D)$, onde L seria o comprimento médio e D o diâmetro médio dos nanocristais (Favier, Chanzy & Cavailé, 1995). Considerando as dimensões dos NCC utilizados neste estudo, o limiar de percolação é em torno de 5%, abaixo da concentração mais alta avaliada nos ensaios reológicos. Logo, o uso dessa NCC até não alteraria a viscosidade da formulação de amido.

No contexto do *casting* contínuo, as soluções aquosas devem apresentar viscosidade mínima de 100 Pa s (100.000 cP) para garantir a produção de plásticos monocamada com bom controle de espessura. Com adição do NCC, as condições do *casting* contínuo deverão ser otimizadas a rigor para compensar a queda de viscosidade. Os experimentos relacionados à produção de filmes nanocompósitos amido/NCC por *casting* contínuo estão em andamento.

4 CONCLUSÃO

Formulações de amido incorporadas com nanocristais de celulose comerciais foram caracterizadas reologicamente para posterior fabricação de plásticos por *casting* contínuo. A formulação de amido pura com concentração polimérica de 7% apresenta viscosidade adequada para o processo de *casting*, porém a incorporação de nanocristais de celulose abaixo do limiar de percolação reduz a viscosidade dessa formulação. Os parâmetros do *casting* contínuo, como por exemplo, temperatura de secagem e velocidade devem ser ajustadas neste caso. Uma outra alternativa, seria aumentar a concentração de amido na solução de forma a compensar o efeito de afinamento imposto pelos nanocristais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Embrapa Instrumentação, DEMa/UFSCar SISNano/MCTI e CNPq pela infraestrutura e apoio financeiro. Rodrigo A. R. De Carvalho agradece à FAPESP (Processo nº 2017/10023-9) pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

- Favier V, Chanzy H., Cavailé J. Y. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* 28:6365-6367, 1995.
- LEE, K.-Y. et al. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, V. 105, P. 15–27, 2014.
- LEITE, L. S. F., BATTIROLA, L. C., DA SILVA, L. C. E., GONÇALVES, M. C. Morphological investigation of cellulose acetate/cellulose nanocrystal composites obtained by melt extrusion. *Journal of applied polymer science*, v. 133, p. 44201, 2016.
- LOURDIN, D.; COIGNARD, L.; BIZOT, H.; COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*. v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997.
- Khanjanzadeh, H. et al. Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F., Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina. Ciências Agrárias (Impresso)*, v. 31, p. 137-156, 2010.
- TAIPINA, M.O.; FERRAREZI, M.M.F.; GONÇALVES, M.C. Whiskers de celulose: Preparação, Caracterização e Modificação de superfície. In: **Congresso Brasileiro de Polímeros**, 11º. 2011. Campos do Jordão, SP.
- THIRE, Rossana M. S. M. et al. Redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 14, p. 57-62, 2004