

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

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

Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, 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.



CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM AMIDO TERMOPLÁSTICO E MATERIAIS DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL: ZEÓLITA E SÍLICA COLOIDAL

Fábio Plotegher ^[1] e Caue Ribeiro ^[2]

[1] UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química – Rodovia Washington Luís, km 235 - SP-310, São Carlos – SP – Brasil – CEP: 13565-905.

fabioplotegher@yahoo.com.br

[2] EMBRAPA Instrumentação – Rua XV de Novembro, 1452, São Carlos – SP, CEP: 13561-206.
caue@cnpdia.embra.br

Projeto Componente: PC3

Plano de Ação: PA3

Resumo:

Foram produzidas amostras de amido termoplástico (TPS) reforçadas com materiais de alta área superficial, com o intuito de verificar a variação nas propriedades do polímero, principalmente na sua permeabilidade a vapor de água. Foram utilizadas como carga em teores de 2 a 10% em massa de sílica coloidal e uma zeólita do tipo ZSM-5. Os resultados demonstraram que a adição de ambos os materiais favoreceu uma melhora das propriedades mecânicas do TPS, sendo que nos maiores teores a redução da qualidade das interfaces, principalmente para a ZSM-5, determinou uma redução nessas propriedades. Em todos os casos a introdução da carga reduziu a permeabilidade se comparada à do TPS, sendo que a sílica obteve as maiores reduções.

Palavras-chave: compósito, amido termoplástico, TPS, ZSM-5, zeólita, sílica coloidal.

Publicações relacionadas: Trabalho submetido para revista Polímeros - ABPol

Introdução

Atualmente, vários trabalhos de pesquisa estão focados em sistemas poliméricos biodegradáveis como alternativas ambientalmente corretas. Muitos polímeros biodegradáveis provenientes da biomassa vêm sendo estudados, especialmente os polímeros naturais baseados em precursores polissacarídicos[1]. O amido termoplástico tem destaque por sua facilidade de processamento em condições típicas de polímeros em geral, permitindo a produção de filmes, injetados e expandidos[2]. No entanto, apesar destes materiais permitirem o descarte direto, a sua origem natural muitas vezes dificulta a padronização de suas propriedades. Uma forma de minimizar esses problemas é a utilização destes polímeros como compósitos[3], que são considerados todos os

materiais nos quais duas ou mais fases de origens distintas coexistem em escala pelo menos micrométrica, com interfaces bem definidas. Desta forma, a seleção de cargas adequadas para modificar o comportamento do polímero é uma etapa fundamental. Para o TPS, algumas cargas como fibras naturais[4], nanotubos de carbono, sílica nanométrica[5], e argilas[6] mostraram bons ganhos com relação à resistência mecânica do material. Porém, até o momento, poucos dados foram estabelecidos para o comportamento das demais propriedades do TPS modificado com cargas inorgânicas, especificamente quanto à sua permeabilidade a gases e, especificamente, ao vapor d'água. Assim, materiais interessantes para uso como cargas seriam estruturas adsorventes de alta área de superficial.

Desta forma, este trabalho descreve a preparação e caracterização de compósitos a partir de TPS e dois sistemas diferentes de alta área superficial: uma zeólita do tipo ZSM-5 sintetizada em laboratório e sílica coloidal comercial.

Materiais e métodos

A zeólita sintetizada para este trabalho é conhecida por seu comportamento de alta adsorção de gases[7]. A estrutura cristalina da zeólita foi comprovada através de análises de DRX. A área superficial relativa foi obtida por meio da técnica de fissorção de nitrogênio. Sua morfologia foi determinada por MEV. A sílica coloidal comercial utilizada foi a Tixosil 333® da Rhodia. Sendo caracterizada por fissorção de nitrogênio e por FEG.

As misturas de TPS foram realizadas segundo condições padrão já conhecidas na literatura[2]. Foram feitas misturas adicionando de 0, a 10% em massa de carga. O material foi processado em um misturador de câmara interna HAAKE. Após esta etapa foram feitos filmes das composições em uma termoprensa[2].

Os filmes foram caracterizados por análise termogravimétrica e análise térmica dinâmico-mecânica. A fratura a frio dos filmes com nitrogênio líquido foi caracterizada por meio de MEV. Foram feitos ensaios de resistência à tração mecânica e teste de permeabilidade a vapor de água por meio do método gravimétrico estático [6,8].

Resultados e discussão

A Fig. 1 mostra o difratograma de raios X da zeólita obtida. Pode-se comprovar que a fase presente corresponde à zeólita ZSM-5[9]. Cabe destacar que o processo foi otimizado para obtenção da fase em menores tempos[7].

A Fig. 2a mostra a micrografia da zeólita ZSM-5 sintetizada. Observa-se um aglomerado formado por partículas de cristais ortorrômbicos característicos desse tipo de zeólita. A Fig. 2b mostra um aglomerado de partículas de sílica coloidal, nota-se que as partículas são bem menores que as partículas da zeólita.

Os resultados obtidos nas análises de fissorção de nitrogênio mostraram altos valores de área superficial. A zeólita obteve $261,3 \text{ m}^2/\text{g}$ e a sílica coloidal $122,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

Apesar de a zeólita apresentar partículas muito maiores que as de sílica, sua área superficial foi maior devido sua estrutura interna, que possui

canais sinusoidais bidimensionais, característicos desse tipo de material.

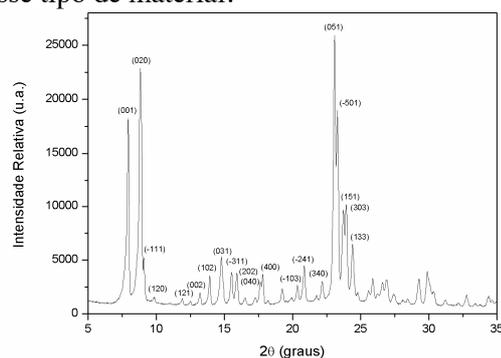


Figura 1: Difratograma de raios X da zeólita ZSM-5.

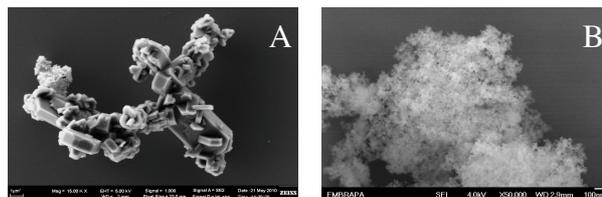


Figura 2: Micrografia da zeólita sintetizada (A) e sílica comercial (B).

O processamento das composições de TPS mostrou-se mais eficiente a cada aumento de carga incorporada. Os filmes produzidos ficaram com relativa transparência, como visto na Fig. 3.

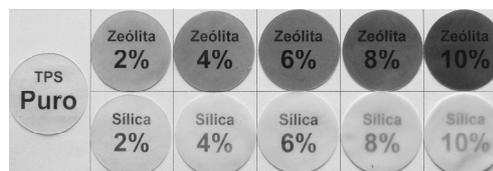


Figura 3: Transparência dos filmes para o teste de pervaporação.

As análises termogravimétricas de todas as composições mantiveram o sempre o mesmo perfil de perda de massa comparada ao perfil do TPS puro, indicando que a presença das ambas as cargas não alterou comportamento de perda de massa, como mostrado na Fig. 4. Apesar dos dados de TGA sugerirem que a interação do TPS com as cargas seja baixa, a análise dinâmico-mecânica sugere interação em baixas temperaturas, ou em condições nas quais o polímero apresenta-se rígido.

As curvas de tangente de perda ($\tan \delta$) obtidas estão apresentadas na Fig. 5. Cabe destacar que as curvas do sistema TPS/sílica foram deslocadas para temperaturas mais altas com relação à curva do TPS puro, o que provavelmente está associado ao fato das partículas de sílica serem muito pequenas (Fig. 2b) e estarem melhores dispersas que no sistema TPS/zeólita, influenciando assim o movimento das cadeias poliméricas.

Os valores médios para módulo elástico, tensão e deformação de ruptura das curvas dos ensaios de tração mecânica apresentados na Tab. 1, mostraram que a presença das cargas favoreceu o

aumento da resistência mecânica (E e σ) dos compósitos produzidos.

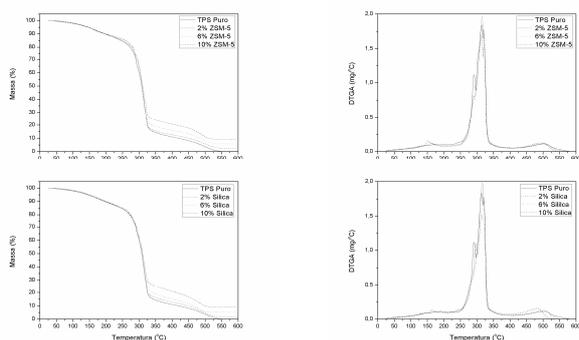


Figura 4: Análise termogravimétrica das composições.

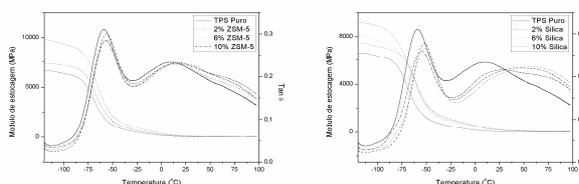


Figura 5: Curvas de módulo de estocagem e Tan δ das composições.

A queda na elongação somente foi sensível, para ambos os casos, nos teores máximos (8 e 10%). Nota-se que, em teores de 6% de ZSM-5, o comportamento mecânico apresentou queda, enquanto para a sílica houve aumento das propriedades. Esse fato pode ser explicado pela possível melhor dispersão das partículas de sílica durante o processamento, reduzindo falhas críticas como verificado na Fig. 6.

Composição	Módulo elástico (E) MPa	Tensão ruptura (σ) MPa	Deformação de ruptura (ϵ) %
TPS Puro	10,14 \pm 2,73	0,84 \pm 0,18	0,71 \pm 0,19
TPS + 2% Sílica	12,98 \pm 3,17	0,77 \pm 0,20	0,64 \pm 0,13
TPS + 4% Sílica	23,70 \pm 8,03	1,28 \pm 0,17	0,70 \pm 0,09
TPS + 6% Sílica	33,74 \pm 12,09	1,55 \pm 0,41	0,46 \pm 0,05
TPS + 8% Sílica	31,99 \pm 15,48	1,26 \pm 0,33	0,44 \pm 0,06
TPS + 10% Sílica	36,09 \pm 16,46	1,28 \pm 0,42	0,36 \pm 0,06
TPS + 2% ZSM-5	21,08 \pm 5,21	1,15 \pm 0,22	0,52 \pm 0,09
TPS + 4% ZSM-5	37,72 \pm 9,95	1,58 \pm 0,25	0,60 \pm 0,12
TPS + 6% ZSM-5	24,03 \pm 6,09	1,15 \pm 0,17	0,60 \pm 0,14
TPS + 8% ZSM-5	24,76 \pm 7,08	1,12 \pm 0,17	0,69 \pm 0,12
TPS + 10% ZSM-5	26,65 \pm 11,59	1,28 \pm 0,33	0,56 \pm 0,10

Tabela 1: Valores médios do ensaio mecânico.

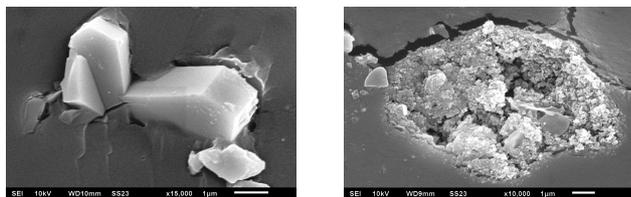


Figura 6: Micrografia das seções transversais dos corpos de prova.

A Tab. 2 mostra os resultados obtidos do experimento de pervaporação de água. A adição de ambas as cargas reduziu em até 20% a permeabilidade a vapor d'água dos compósitos, porém, em maiores adições o efeito de redução é diminuído. Novamente, pode-se atribuir essa

redução da propriedade pelo aumento das falhas de interface, como visto na Fig. 6. Assim, apesar da alta área superficial dos materiais utilizados neste trabalho, sua estrutura aglomerada impede que estas sejam altamente dispersas na matriz, diminuindo seu potencial de redução da permeabilidade.

Composição	Permeabilidade a vapor d'água (P_w)		
	$10^{-5} \cdot g \cdot m^{-1} \cdot dia^{-1} \cdot Pa^{-1}$	$P_w/P_{w,TPS}$ (%)	r^2
TPS - Puro	6,77 \pm 0,2	100	0,999
2% ZSM-5	6,92 \pm 0,2	102	0,998
4% ZSM-5	6,38 \pm 0,3	94	0,999
6% ZSM-5	5,97 \pm 0,1	88	0,999
8% ZSM-5	5,61 \pm 0,1	82	0,999
10% ZSM-5	5,89 \pm 0,2	87	0,998
2% sílica	5,89 \pm 0,5	87	0,998
4% sílica	5,44 \pm 0,4	80	0,998
6% sílica	6,25 \pm 0,4	92	0,998
8% sílica	5,28 \pm 0,2	77	0,998
10% sílica	5,85 \pm 0,1	86	0,999

Tabela 2: Permeabilidade a vapor de água, valores médios.

Conclusões

Os resultados demonstraram que a introdução de cargas inorgânicas de alta área superficial aumentou as propriedades mecânicas do TPS e reduziu a permeabilidade a vapor de água, porém em níveis inferiores aos obtidos na literatura para nanoargilas. Observou-se que a dispersão da carga teve maior influência na redução da permeabilidade do que a área superficial total do material.

Agradecimentos

CNPQ, FINEP, EMBRAPA, CAPES, LIEC.

Referências

- 1 - Avérous, L. J. *Macromol. Sci., Polym.* 2004. C24, 231.
- 2 - Corradini, E. ; Carvalho, A. J. F. ; Curvelo, A. A. S. ; Agnelli, J.A.M. & Mattoso, L. H. C. *Mater. Res.*, 2007,10, 227.
- 3 - Sozer, N. & Kokini, J. L. *Trends Biotechnol.*, 2009, 27, 82.
- 4 - Corradini, E. ; Imam S.H ; Agnelli, J.A.M. & Mattos L.H.C *J. Polym. Environ.*, 2009, 17, 1.
- 5 - Le Corre, D.; Bras, J. & Dufresne, A. *Biomacromolecules.*, 2010, 11, 1139.
- 6 - Ning, W.; Xingxiang, Z.; Na, H. & Haihui, L. *J. Compos. Mater.* 2010, 44, 27.
- 7 - Plotegher, F. & Ribeiro, C. – “Síntese e caracterização da zeólita ZSM-5 para uso em sistemas de adsorção química”, Comunicado Técnico, Embrapa, São Carlos, 2009.
- 8 - ASTM E96/E96M-05 - “Standard test method for water vapor transmission of materials”, Pennsylvania, 2005.
- 9 - Treacy, M. M. J. & Higgins, J. B. in *Collection of the simulated XDR powder patterns for zeolites*, Elsevier, New York 2001, 1-586.