

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
Nicodemus 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.

© Embrapa 2012



COMPÓSITO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO E POLICAPROLACTONA REFORÇADO COM FIBRAS DE SISAL PRÉ-TRATADAS COM PERÓXIDO ALCALINO

Campos, A.^{1*}, Teixeira, E.M.¹, Marconcini, J.M.¹, Bor-Sen Chiou², Orts, W.J.², Wood, D.², Imam, S.H.²; Mattoso, L.H.C.¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP, Brasil, *email de contato: dridecampos@yahoo.com.br

²Bioproduct Chemistry & Engineering Research Unit, WRRRC, ARS-USDA, Albany, CA 94710, USA

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: PA4

Resumo

Compósitos de amido termoplástico (TPS) e policaprolactona (PCL) com 5, 10 e 20% de fibras de sisal pré-tratadas com peróxido alcalino foram estudados, assim como suas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas. Com a adição de 5 e 10% de fibras nos compósitos, observou aumento nas propriedades mecânicas e térmicas, atribuídas à boa dispersão e adesão entre as fibras e a matriz polimérica, o que permitiu o aumento da cristalinidade do compósito, tornando-o mais rígido. Um aumento no armazenamento de energia também foi observado por DMTA, indicando redução de mobilidade nas cadeias poliméricas. A cristalização do PCL foi verificada na blenda de TPS/PCL, mas não nos compósitos, indicando que as fibras de sisal impediram a cristalização do PCL no compósito.

Palavras-chave: fibras, propriedades termomecânicas, interação fibra-matriz, DSC, extrusão

Publicações relacionadas

Campos, A.; Teixeira, E.M.; Marconcini, J.M.; Chiou, Bor-Sen; Orts, W.; Wood, D.; Mattoso, L.H.C.; Imam, S. H. Starch/polycaprolactone-containing composites reinforced with pre-treated sisal fibers. *Current Trends in Polymer Science*, v. 15, p. 89-99, 2011.

Introdução

Fibras lignocelulósicas têm sido usadas como material de reforço em compósitos poliméricos. Dentre as vantagens em utilizar fibras naturais estão o baixo custo, são renováveis, atóxicas e possuem baixa densidade [1,2]. Uma desvantagem é a baixa adesão interfacial entre as fibras hidrofílicas lignocelulósicas e os polímeros hidrofóbicos, o que atribui a pobres propriedades mecânicas [2]. Modificações da superfície como tratamento alcalino e branqueamento podem contribuir para melhorar a adesão fibra-matriz [2-4]. As fibras pré-tratadas com processo alcalino (mercerização) e branqueadas com peróxido alcalino, apresentam

melhoras nas propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras [3,5]. As propriedades mecânicas e de reforço da fibra natural são fortemente influenciadas pela adesão interfacial entre a matriz e as fibras e as modificações de pré-tratamento químico geralmente resultam na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos [6]. Assim, as fibras de sisal tratadas quimicamente foram incorporadas na matriz de amido termoplástico (TPS) e policaprolactona (PCL), para melhorar as propriedades do compósito pois apesar do TPS ser totalmente biodegradável, apresenta pobres propriedades mecânicas e o PCL, sendo um poliéster sintético e altamente flexível,

biodegradável e compatível com o TPS, contribuirá para melhorar a propriedade do TPS [7-11]. Neste trabalho, a influência das fibras de sisal branqueadas foi estudada em relação às propriedades mecânicas, térmicas e termo-mecânico juntamente com quaisquer alterações associadas na interface fibra-matriz.

Materiais e métodos

Tratamento de fibras: As fibras de sisal, fornecidas pela Embrapa Algodão, foram trituradas (16 mesh) e submetidas a um tratamento com NaOH 5% (g/v), seguido por branqueamento com o H₂O₂ 16% (v/v) a 90 °C, sob agitação constante durante 60 minutos, como descrito por Sun et al. [12]. As fibras foram lavadas com água destilada até pH neutro e secas em estufa com circulação de ar a 50 °C até peso constante.

Preparo das amostras: TPS, PCL e TPS/PCL 80:20 foram processados em extrusora co-rotante, dupla rosca da Coperion. As condições de processamento foram as mesmas para todas as formulações. A velocidade de rotação da rosca foi de 200 rpm e a temperatura e o perfil de temperatura com seis zonas de aquecimento de 140 a 160 °C, para a obtenção do fundido na forma de pellets. Com as amostras em pellets, foi obtido amostras na forma de filmes, na extrusora mono-rosca AX Plásticos, com velocidade de rotação de 150 rpm e temperatura e perfil de temperatura de 120, 125 e 130 °C.

Caracterização dos Filmes:

a) Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo (MEV-FEG): As amostras na forma de filmes fraturados em nitrogênio líquido foram colocadas em porta amostra de alumínio utilizando adesivo de carbono dupla-face. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro-paládio (~15 nm) e analisadas em MEV Hitachi HTA, Japan) a 2 kV.

b) Testes mecânicos: As amostras extrudadas na forma de filmes foram avaliadas em ensaios mecânicos sob tração. Os ensaios mecânicos foram realizados em um equipamento EMIC DL3000, seguindo a norma ASTM D882-09 [13]. Os ensaios foram realizados com velocidade de 5 mm min⁻¹ e com célula de carga de 50 kgf.

c) Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA): as amostras foram cortadas com dimensões de 46x1,5x1mm e submetidas a deformação senoidal no modo flexão em três pontos, com rampa de 3°C/min no intervalo de -100 a 50 °C, força dinâmica 0,12 N e intervalo de 20 μm (TA Instrument DMA Q800 V 7.0).

Resultados e discussão

A morfologia da superfície da blenda de TPS/PCL também se apresentou lisa (Fig. 1A), no entanto, a seção transversal da mesma amostra em ampliação semelhante mostrou duas fases distintas (Fig. 1B), indicando imiscibilidade entre TPS e PCL. Amostras da blenda de TPS/PCL com 5%, 10% e 20% de fibras tratadas e fraturadas em nitrogênio líquido, foram examinadas por MEV (Fig. 1). Apresentaram boa dispersão e boa adesão interfacial de fibras na matriz (Fig. 1). Na concentração de 5%, as fibras foram dispersas e apresentaram a maior parte as fibras cobertas pela matriz polimérica (Fig. 1C e 1D). A dispersão de fibras na matriz de polímero foi muito melhor com 10% de fibras, mostrando certa orientação (Fig. 1E e 1F). Na concentração de 20% de fibra observaram-se alguns domínios contendo agregados de fibras (Fig. 1G e 1H). Isto sugere que pode haver uma concentração limitante de fibras que são totalmente dispersas e miscíveis com a matriz.

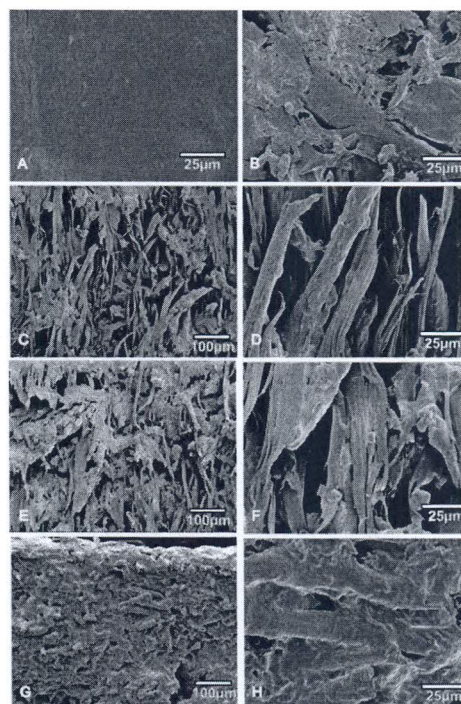


Fig. 1. MEV-FEG de (A) superfície extrudada da blenda de TPS/PCL, (B) superfície fraturada de TPS/PCL, (C e D) superfície fraturada do compósito com 5% de fibra, (E e F) superfície fraturada do compósito com 10% de fibra, (G e H) superfície fraturada do compósito com 20% de fibra.

As blendas de TPS/PCL com e sem fibras foram analisadas quanto às suas propriedades mecânicas. Os dados sobre a resistência à tração (TS), deformação de ruptura (E) e módulo de elasticidade

(YM) para os polímeros e compósitos são fornecidos na Tabela 1. A incorporação de fibras de sisal na matriz apresentou aumento da força de tração, indicando uma boa adesão interfacial entre as fibras e polímeros. A adição de 5% e 10% de fibras apresentou aumento nos três parâmetros testados (TS, E e YM), mas o impacto maior foi observado em blendas com 20% de fibra, apresentando aumento de 2 vezes na TS e mais de 60% de aumento no YM sobre a blenda de TPS/PCL. No entanto, uma queda significativa na E também foi observada em compósitos com teor de fibra de 20%. Como esperado, o módulo nestes compósitos também aumentou em valor, devido à natureza rígida das fibras.

Tabela 1- Propriedades mecânicas dos polímeros, blendas e compósitos.

Amostras	Resistência a tração (MPa)	Deformação de Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
TPS	0.65±0.07	63.89±8.31	64.62 ± 2.39
PCL	4.3±0.98	12.76±2.28	115.12 ± 19.4
TPS/PCL	1.73±0.25	13.11±1.92	62.25 ± 1.83
TPS/PCL/Sisal 5%	3.25±0.21	14.55±1.22	68.5 ± 2.58
TPS/PCL/Sisal 10%	2.33 ± 0.11	19.53 ± 3.56	63.43 ± 1.13
TPS/PCL/Sisal 20%	3.84±0.48	8.93±1.26	103.5 ± 7.06

As variações observadas no logaritmo do módulo de armazenamento e no fator de perda ($\tan \delta$) nos compósitos indicaram que os módulos de todos os compósitos TPS/PCL diminuíram (Fig. 2A e 2B). Em contraste, o PCL e a blenda apresentaram recristalização do PCL. A adição de fibras de sisal conduziu a um ligeiro aumento na T_g dos componentes do amido nos compósitos. Isto pode indicar que as fibras restringem o movimento de cadeias de amido, resultando em maior energia necessária para a transição vítrea [14, 15]. Além disso, as amostras de TPS/PCL contendo fibras não mostrou qualquer recristalização do PCL, indicando que as fibras inibiram o processo de cristalização do PCL no compósito.

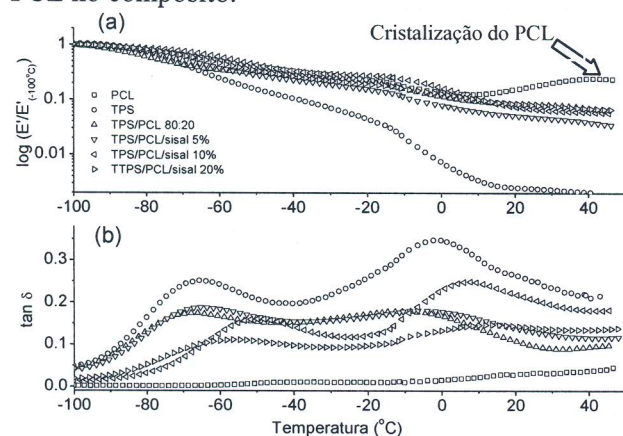


Fig.2. (A) Logaritmo do módulo de armazenamento (normalizado) e (B) $\tan \delta$ versus temperatura para PCL, TPS, blenda e compósitos.

Conclusões

As fibras de sisal tratadas com peróxido alcalino apresentaram boa adesão fibra-matriz, agindo como reforço, aumentando o módulo elástico e tração. A blenda apresentou maior cristalinidade em relação aos homopolímeros, porém houve diminuição da cristalinidade nos compósitos, o que se deve a inibição da cristalização do PCL pelas fibras de sisal.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FINEP, EMBRAPA e FAPESP (Proc. 2008/08264-9).

Referências

- M.A.S. Spinace, C.S. Lambert, K.K.G. Feroselli, M.A. De Paoli *Carbohydr. Polym.* 2009, 77, 47.
- Y. Li, C. Hu, Y. Yu *Compos: Part A Appl. Sci.* 2008, 39, 570.
- M.F. Rosa, B.-S. Chiou, E.S. Medeiros, D.F. Wood, T.G. Williams, L.H. Mattoso, W.J. Orts, S.H. Imam *Bioresour. Technol.* 2009, 100, 5196.
- E. Corradini, L.C. Morais, M.F. Rosa, S.E. Mazzetto, L.H.C. Mattoso, J.A.M. Agnelli *Macromol. Symp.* 2006, 245-246, 558.
- S.A. Hashemi, M. Esfandeh, J. Mohammadi, *Polym. Compos.* 2010, 18, 67.
- H. Ku, H. Wang, N. Pattarachaiyakoop, M. Trada *Compos. Part B: Eng.* 2011, 42, 856.
- F. Rezgui, M. Swistek, J.M. Hiver, C. G'Sell, T. Sadoun *Polymer* 2005, 46, 7370.
- P.D.S.C. Mariani, K. Allganer, F.B. Oliveira, E.J.B.N. Cardoso, L.H. Innocentini-Mei *Polym. Test.* 2009, 28, 824.
- G. Li, B.D. Favis *Macromol. Chem. Phys.* 2011, 211, 321.
- L. Vertuccio, G. Gorrasi, A. Sorrentino, V. Vittoria, *Carbohydr. Polym.* 2009, 75, 172.
- C.J. Perez, V.A. Alvarez, A. Vazquez *Mater. Sci. Eng.* 2008, 480, 259.
- J.X. Sun, X.F. Sun, H. Zhao, R.C. Sun *Polym. Degrad. Stabil.* 2004, 84, 331.
- M. Woodruff, D.W. Hutmacher *Progress Polymer Sci.* 2010, 35, 1217.
- S.V. Canevarolo Jr. *Técnicas de caracterização de polímeros*, Artliber Editora, São Paulo, 2004.
- J.D. Menczel, R.B. Prime *Thermal Analysis of Polymers – Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.