

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE PLA COM NANOWHISKERS DE CELULOSE

Carlos Henrique Alves de França¹; Yêda Medeiros Bastos de Almeida²

¹Estudante do Curso de Engenharia Química- CTG – UFPE; E-mail: carlos11_5bcap@hotmail.com

²Docente/pesquisador do Depto de Engenharia Química – CTG – UFPE. E-mail: yedamba@gmail.com

Sumário: Na perspectiva de inovação na área de polímeros biodegradáveis, o presente trabalho visa o desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando o poli(ácido láctico), ou PLA, como matriz polimérica e os *nanowhiskers* de celulose (NWC) como reforço. Filmes poliméricos foram preparados utilizando a técnica de *casting*, e realizaram-se testes com dois surfactantes: Poli(etileno glicol) 1000 e Monooleato de Poli(etileno glicol). Amostras de NWC e NWC/Surfactante em solução com clorofórmio foram analisadas por turbidez, avaliando o efeito da adição tensoativa na dispersão e estabilidade dos NWC na matriz polimérica, enquanto aos filmes poliméricos de PLA provenientes de amostras similares, foram realizados testes de tração a fim de avaliar a influência das características destes nas propriedades mecânicas. Foi observado que os surfactantes utilizados promoveram uma estabilidade mais duradoura entre a dispersão matriz/reforço, mas quanto aos filmes, a adição de NWC resultou numa diminuição na tensão de ruptura, e a adição de surfactantes não inibiu esse comportamento, pelas propriedades físico-químicas dos tensoativos utilizados. A teoria de ação dos surfactantes em matrizes poliméricas apolares no âmbito da estabilidade das dispersões pôde ser validada. Porém, na resistência mecânica, a adição de surfactantes atuou de maneira inesperada, acarretando numa maior diminuição na tensão de ruptura devido os altos valores de balanço hidrofílico-lipofílico (HBL), atuando como emulsificante do tipo apolar-polar.

Palavras-chave: celulose; nanocompósito; *nanowhisker*; surfactante

INTRODUÇÃO

Os bionanocompósitos são constituídos por uma matriz de biopolímero reforçada com partículas nanométricas provenientes de recursos renováveis e biodegradáveis. O desenvolvimento e aprimoramento desse tipo de material é uma necessidade cada vez mais urgente, considerando-se a tendência da elevação de preço dos derivados de petróleo a novos patamares e a necessidade de solucionar e amenizar os problemas enfrentados mundialmente na gestão de resíduos sólidos.

O polímero biodegradável para constituir o nanocompósito é o poli(ácido láctico), ou PLA, por apresentar propriedades mecânicas relativamente boas e por ter um mercado mais consolidado, cuja previsão de redução de custos é a mais imediata entre os plásticos biodegradáveis (Pradella, 2006). O PLA é um poliéster termoplástico cujos monômeros são os enantiômeros do ácido láctico.

Os *nanowhiskers* de celulose (NWC) empregados como nanoreforço oferecem um vasto interesse dado ao alto grau de perfeição de seu arranjo cristalino. Além disso, é um recurso renovável, biodegradável e se empregado como nanoreforço em proporção inferior a 5% em massa, possibilita os ganhos tão almejados de desempenho mecânico do segmento de compósitos reforçados por fibras longas.

Um dos métodos utilizados para melhorar a dispersão dos NWC em matrizes poliméricas consiste na preparação de uma suspensão aquosa de NWC com surfactante, seguida de

secagem por liofilização e redispersão em solventes orgânicos (Heux et al., 2000). A adição de agente surfactante pode promover repulsão eletrostática ou impedimento estérico entre as partículas e ter um impacto positivo sobre a eficiência da dispersão do sistema (Oliveira et al., 2000).

Diversos trabalhos têm utilizado essa rota no desenvolvimento de nanocompósitos de PLA com NWC (Fortunati et al., 2012a; 2012b), e diante deste cenário, o projeto de pesquisa propõe avaliar o efeito da adição de surfactante nas propriedades finais do nanocompósito de PLA com NWC, de forma a melhorar a dispersão e a interface do material.

Os surfactantes selecionados para os experimentos foram apenas de caráter não-iônico, pois tendo em vista a ausência de cargas verdadeiras, possivelmente não reagiriam com qualquer eventual substância carregada presente na matriz polimérica. Dentre alguns surfactantes disponibilizados, de acordo com a análise de solubilidade em água e clorofórmio e com o valor do balanço hidrofílico-lipofílico, os surfactantes analisados foram o Poli(etileno glicol) 1000 (PEG 1000) e o monooleato de Poli(etileno glicol) (PEG MONO).

MATERIAIS E MÉTODOS

A extração dos nanowhiskers de celulose se deu via ação de ácidos fortes. Na hidrólise ácida empregou-se solução de ácido sulfúrico 1:1 (64% v/v) sob agitação vigorosa e constante, e à temperatura de 40° C. Em seguida, o material hidrolisado foi centrifugado, e a diálise deixou neutro o pH das amostras centrifugadas, que por fim foram dispersas em água, sonificadas e armazenadas sob refrigeração. Em certas amostras foram adicionados surfactantes, que foram misturados com a solução de NWC (1:1) e homogeneizados. As misturas do tipo NWC/surfactante e o NWC puro passaram por congelamento via nitrogênio líquido, e por fim foram liofilizadas e armazenadas em um dessecador.

Os filmes poliméricos de PLA puro foram preparados pela técnica de *casting*, utilizando várias proporções distintas de PLA/Solvente (clorofórmio) a fim de averiguar a melhor para realização de testes posteriores. Utilizou-se como suporte placas de Petri de 15 cm de diâmetro, e para evaporar o solvente, foram feitos testes utilizando evaporação via aquecimento em estufa (40 °C) e à temperatura ambiente.

Os polímeros sólidos de PLA em forma de *pellets* foram postos em contato com o solvente, em frascos de vidro fechados sob agitação por (1 h) uma hora. O período de tempo para a execução da técnica de *casting* foi de 48 horas.

As análises realizadas foram:

Turbidez - As amostras liofilizadas de NWC e NWC/surfactante (1:1) foram imersas em 10 mL de clorofórmio e acondicionadas em frascos de vidro, numa concentração de 0,08% (m/V) e 0,16 % (m/V). As suspensões permaneceram sob agitação constante durante 24 horas. Decorrido esse tempo, foram realizadas medidas de turbidez após 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15 minutos de repouso em turbidímetro portátil da *Quimis, modelo Q279P*.

Ensaio de resistência à tração - O comportamento mecânico dos nanocompósitos foi determinado por uma máquina universal de ensaios da EMIC, usando célula de carga de 5kN. Os corpos de prova utilizados foram confeccionados de acordo com as diretrizes gerais da norma ASTM D882, com separação inicial entre as garras e velocidade de carregamento de 4 mm e 5 mm/min, respectivamente.

RESULTADOS

Observou-se que o método de *casting* com evaporação de solvente sem estufa foi mais bem aplicado para a confecção dos filmes em questão. O filme de PLA puro que apresentou o aspecto mais favorável para a posterior preparação dos filmes nanoreforçados conteve 20 mL de clorofórmio solubilizando 1 g de *pellets* de PLA.

Após as medidas no turbidímetro, um gráfico comparativo entre os sistemas analisados pôde ser confeccionado (Figura 1), apresentando a variação da turbidez no decorrer do tempo de repouso.

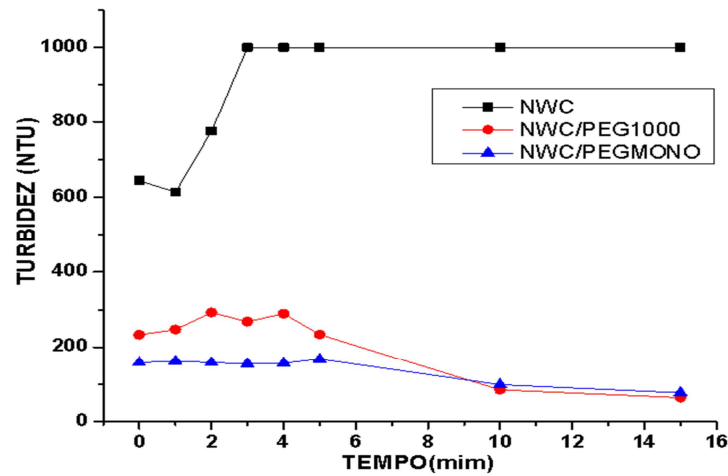


Figura 1. Gráfico de Turbidez x Tempo de repouso das suspensões de NWC e NWC/Surfactante em clorofórmio.

A partir da realização do teste de resistência à tração, os valores de tensão e deformação na ruptura dos corpos de prova puderam ser determinados, e tais valores, em filmes de composições distintas, puderam ser comparados (Figura 2). Os dados relatados são a média e desvio-padrão de 6 corpos de prova.

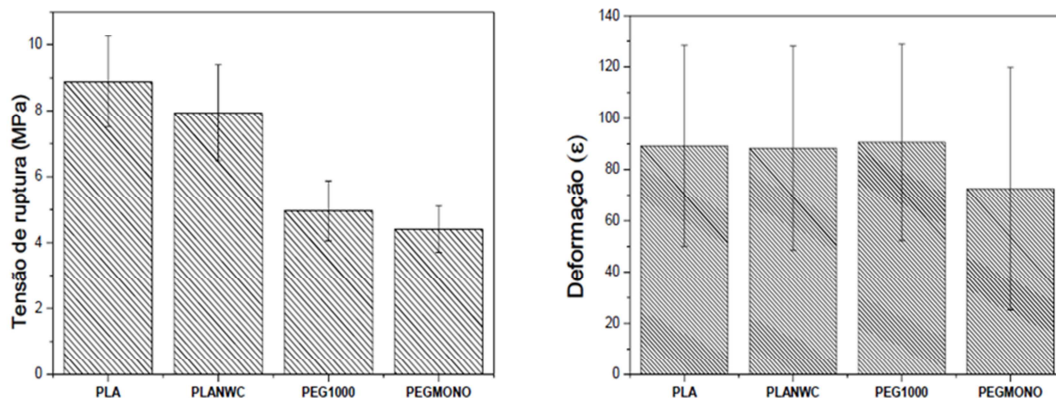


Figura 2. Valores de tensão de ruptura (esquerda) e deformação na ruptura (direita) para o PLA, PLA/NWC, PLA/NWC/PEG1000 e PLA/NWC/PEGMONO

DISCUSSÃO

Pelo teste de turbidez, nota-se que a suspensão contendo NWC teve sua turbidez aumentada rapidamente no intervalo de tempo de 4 minutos, seguida de uma posterior estabilização, tornando evidente que o NWC em suspensão apresenta um comportamento instável, tendendo ao reagrupamento. Comparando o PEG 1000 ao PEG MONO, nota-se que o primeiro apresentou maior turbidez inicial, mas sua taxa de decrescimento do valor de turbidez foi mais intensa que a do PEG MONO. Ao fim da análise, verifica-se uma acentuação expressiva na disparidade dos valores de turbidez envolvendo o NWC e o NWC/Surfactante, o que provavelmente se deve ao volume ocupado pelos NWC sedimentados ter se localizado dentro do campo de leitura do turbidímetro, ocasionando um efeito distinto do que se esperava. No entanto, a instabilidade dos NWC em solvente

orgânico na ausência de surfactante se tornou evidente e ocorreu em um período de tempo menor que nos sistemas de NWC/Surfactante.

Os resultados dos testes mecânicos em tração mostraram que a adição de NWC resultou numa diminuição na tensão de ruptura e não interferiu na deformação, e a adição de surfactantes não foi suficiente para inibir esse comportamento. Esse efeito pode ser caracterizado pelo alto valor de HBL dos surfactantes, resultando em uma alta afinidade com os whiskers de celulose, porém uma baixa interação com a matriz polimérica.

Comparativamente, os valores de tensão e deformação na ruptura do PLA/NWC/PEG1000 foram semelhantes aos obtidos para o sistema PLA/NWC/PEGMONO. Há apenas uma leve tendência da tensão de ruptura do PLA/NWC/PEG1000 ser maior que a do PLA/NWC/PEGMONO, visto que o PEGMONO (HLB <10) possui um valor de HLB menor que o do PEG 1000 (HLB, 11-12). Logo, a natureza mais lipofílica do PEGMONO pode ter produzido NWC liofilizados com distribuição menos homogênea do surfactante na superfície dos mesmos.

CONCLUSÕES

Pelas observações realizadas nos testes de turbidez, conclui-se que a teoria de ação dos surfactantes em matrizes poliméricas apolares pode ser validada, tendo em vista que a adição tensoativa promoveu uma maior estabilização dos NWC em solvente orgânico. Em relação aos surfactantes PEG 1000 e PEG MONO, verifica-se que, apesar do comportamento bastante semelhante, o sistema contendo PEG MONO apresentou uma leve melhora na estabilidade em relação à suspensão NWC/PEG 1000.

Na resistência mecânica a adição de surfactantes atuou de maneira inesperada, levando a uma maior diminuição na tensão de ruptura, provavelmente devido aos altos valores de HBL, atuando como emulsificantes do tipo apolar-polar.

AGRADECIMENTOS

Universidade Federal de Pernambuco (PROPESQ), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a toda equipe do Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização, especialmente a Gelsoneide Góis, Tiago Lopes e Carla Silva.

REFERÊNCIAS

FORTUNATI, E.; ARMENTANO, I.; ZHOU, Q.; IANNONI, A.; SAINO, E; VISAI, L.; BERGLUND, L.A.; KENNY, J.M. Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nano-biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 2, p. 948–56, out. 2012b.

FORTUNATI, E.; PELTZER, M.; ARMENTANO, I.; TORRE, L.; JIMÉNEZ, A.; KENNY, J. M. Multifunctional bionanocomposite films of poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1596–1605, jan. 2012a.

HEUX, L.; CHAUVE, G.; BONINI, C. Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. **Langmuir**, 16, 8210-8212, 2000.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; SILVA JR, F. A.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão : Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 186–195, 2000.

PRADELLA, J. G. C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Relatório técnico Subsídios para Elaboração da Política de Biotecnologia Industrial no Brasil. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos Ciência, Tecnologia e Inovação. São Paulo, 2006. Disponível em: <http://www.redetec.org.br/publique/media/tr06_biopolimeros.pdf>.