

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROCOMPÓSITOS DE POLICAPROLACTONA COM NANOCELULOSE

R. A. da Paz^{1*}, E. M. Araújo¹, A. M. D. Leite²,
M. F. Rosa³

^{1*}- Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG - rene@cct.ufcg.edu.br;

²Escola de Ciência e Tecnologia/UFRN

³Embrapa Agroindústria Tropical

RESUMO

As pesquisas para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis de fontes renováveis são crescentes e a policaprolactona (PCL) é um termoplástico biodegradável que possui inúmeras aplicações. Os nanocristais de celulose (NCC), são domínios cristalinos de fontes celulósicas e têm sido avaliadas como reforço em matrizes poliméricas pelo seu potencial em melhorar diversas propriedades. Microcompósitos de PCL e NCC foram desenvolvidos por fusão em extrusora rosca dupla corrotacional com teor de 3 e 5% de nanocelulose. Corpos de prova tração e impacto foram moldados por injeção e o material foi caracterizado por FTIR, DRX, TGA, DSC e propriedades mecânicas. Os resultados de FTIR e TGA evidenciaram a presença da carga na matriz e maior estabilidade térmica respectivamente. O DRX e o DSC revelaram aumento na cristalinidade do material. As propriedades: tração e impacto do sistema apresentaram melhoras no módulo, tensão, e ductilidade do material.

Palavras-chave: policaprolactona, nanocristais de celulose, compósitos

INTRODUÇÃO

Atualmente, polímeros biodegradáveis com propriedades físicas e mecânicas adequadas têm recebido atenção especial para substituir polímeros à base de petróleo⁽¹⁾. Os PADs (polímeros ambientalmente degradáveis) são compostos por um vasto grupo de materiais poliméricos, naturais e sintéticos, que sofrem alterações químicas sob a influência de fatores ambientais⁽²⁾. Dentre eles se destaca a poli(caprolactona) (PCL), um poliéster alifático sintético com propriedades semelhantes a polímeros à base de petróleo e facilmente biodegradável. É um polímero semicristalino com um ponto de fusão (T_m) entre 59 e 64 °C, dependendo do conteúdo cristalino, e uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -60 °C⁽³⁾, sendo utilizado para melhorar as propriedades mecânicas, processabilidade e permeabilidade de diversos materiais, expandindo as suas aplicações⁽⁴⁾. A PCL é importante pela sua grande aplicação industrial.

Os nanocristais ou *nanowhiskers* de celulose (NCC) consistem de partículas com alto grau de cristalinidade, com alta área específica e podem ser obtidos a partir de diferentes fontes de fibras naturais como: algodão, bambu, sisal, madeira e de alguns animais marinhos, como os tunicados. A cristalinidade e as dimensões destes cristalitos dependem da origem das fibras de celulose assim como do método de obtenção empregado. Em geral, NCC extraídos a partir de madeiras têm apresentado comprimento entre 100 e 300 nm e largura na faixa de 3 a 5 nm.⁽⁵⁾ O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades térmicas (TGA, DSC) e mecânicas (módulo elástico, tensão máxima, tensão no escoamento, alongamento na ruptura e resistência ao impacto) de microcompósitos de PCL com nanocristais de celulose. Utilizou-se corpos de prova processados de forma convencional, extrusão e injeção.

MATERIAIS E MÉTODOS

O polímero biodegradável foi o Poli(ϵ -caprolactona)-PCL, fornecido pela Perstork, conhecido comercialmente como CAPA 6500, com massa molar de 47500 ± 200 g/mol e medida do índice de fluidez (MFI), 7 g/10min (160°C/2,16Kg) segundo catálogo^[6]. Nanocristais de Celulose (NCC), fórmula química: $(C_6H_{10}O_5)_n$ com índice de Cristalinidade: 83% (Método Segal); comprimento do cristal: 100-150 nm; diâmetro do cristal: 9-14 nm; diâmetro didrodinâmico: 400 nm; Potencial Zeta: -35 mV; Conteúdo

Carbokil: 109 mmom/g; PH: 5.46; Água: 85-99%. Cor: esbranquiçado, fornecido pela Blue Goose Biorefineries Inc.TM. Esta suspensão foi utilizada como carga para a obtenção dos microcompósitos.

Caracterizações

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A espectroscopia de infravermelho foi feita em espectrofotômetro Perkin Elmer 65 em uma faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, com 32 varreduras por amostra e resolução de 4 cm⁻¹.

Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação K α do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min., nos corpos de prova de tração.

Parâmetros de Cristalinidade

Foi utilizado o método de Segal et al.^[7], para obtenção dos percentuais cristalinos:

$$Crl = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (1)$$

- Onde: Crl é o grau de cristalinidade relativo, I_{002} é a intensidade máxima (unidades arbitrárias) da rede de difração em 002 e I_{am} é a intensidade de difração em $2\theta = 18^\circ$.

Análise Termogravimétrica –TGA

A análise termogravimétrica fornece informações sobre o comportamento de materiais diante de um aumento progressivo de temperatura. Através do termograma pode-se comparar diferentes comportamentos e visualizar o efeito dos tratamentos.^[8] O equipamento usado foi o TGA Q50 V 6.7. As condições experimentais foram: faixa de temperatura de 30 a 700 °C, razão de aquecimento de 20 °C e atmosfera em ar sintético com vazão de 50 mL min⁻¹ cadinho de alumina e massa da amostra de aproximadamente 10 mg.

Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As análises foram realizadas no equipamento DSQ 20 da TA-Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C/min., rampa inicial de 20 a 300 °C com uma isoterma de 1 min., nessa temperatura e massa de amostra de 8 mg, aproximadamente. Determinaram-se, então, temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c), bem como os índices de cristalinidade (X_c) que foi estimado através da equação 2, pela relação entre o fluxo de calor do pico de fusão das amostras sob análise (ΔH_m) e o fluxo de calor teórico da fusão do PE 100% cristalino ($\Delta H_{100\%}$), considerados como sendo 140,6 J.g⁻¹.^[9]

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} * 100 \quad (2)$$

Ensaio de Resistência sob Impacto

Os corpos de prova foram entalhados em entalhador Ceast, com profundidade de 2,54±0,1 mm, (norma ASTM D256) e submetidos a ensaios de impacto Izod em um equipamento Ceast, modelo Resil 25. Os resultados obtidos foram a partir de uma média de 10 corpos de prova ensaiados

Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638 numa máquina universal de ensaios mecânicos - Máquina para ensaios de tração e flexão, marca Emic, em temperatura ambiente, com célula de carga de 2000 kN, com deformação dos corpos de prova até a ruptura. Esses valores foram obtidos a partir da média e desvio-padrão de dez corpos de prova ensaiados na velocidade de 50 mm/min. Para cada propriedade o respectivo desvio-padrão foi calculado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR

A Figura 1 mostra os resultados de FTIR do PCL e seus híbridos, é possível observar a banda de grupos hidroxila, em torno de 3669 e 2971 cm⁻¹, referente aos nanocristais de celulose, bandas características de cadeias do PCL, em torno de 2918

e 2800 cm^{-1} , atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de C-H do grupo- CH_2 , bandas entre $1750\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a deformação angular de grupos CH (CH_2) cristalino e amorfo, respectivamente.^[10] Através dos espectros conclui-se que a NCC está presente nos materiais obtidos.

Segundo a literatura, a PCL apresenta algumas bandas de absorção no infravermelho, relevantes para a caracterização do polímero e suas mudanças ^[11].

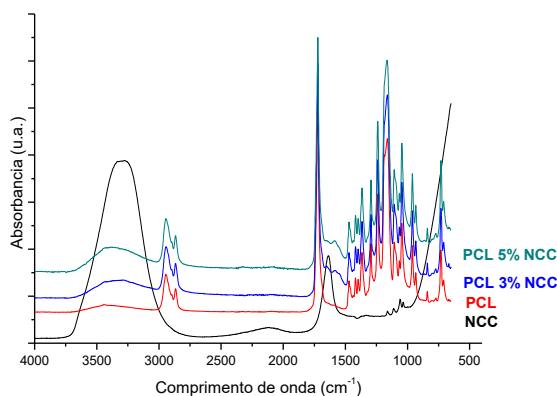


Figura 1 - FTIR do PCL, NCC e os híbridos

Análise Termogravimétrica –TGA

Curvas obtidas da análise termogravimétrica (TGA) dos nanocristais e dos híbridos estão apresentadas na Figura 2. As temperaturas de início ($T_{\text{início}}$) e de máxima taxa de degradação térmica (T_{max}), dada pelo pico mais intenso da curva da derivada de perda de massa) estão expostas na Tabela 1.

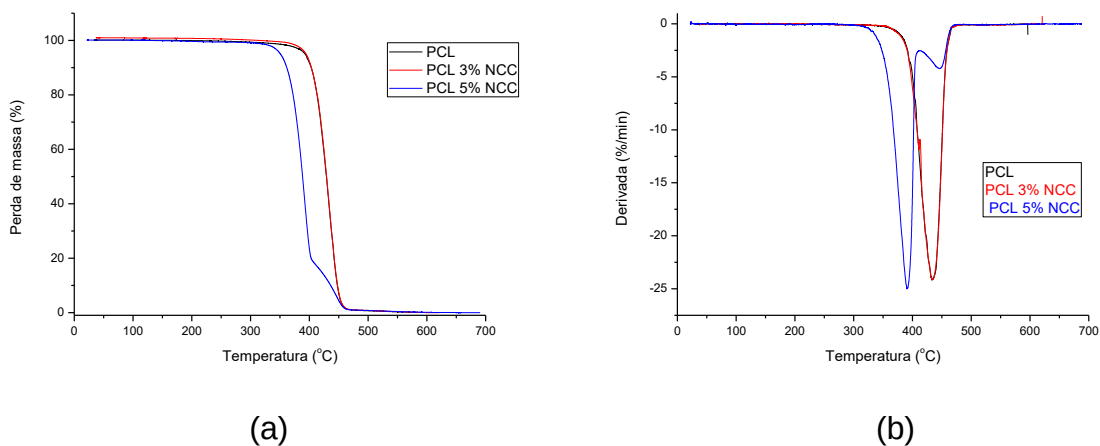


Figura 2 - TGA do PCL e os híbridos

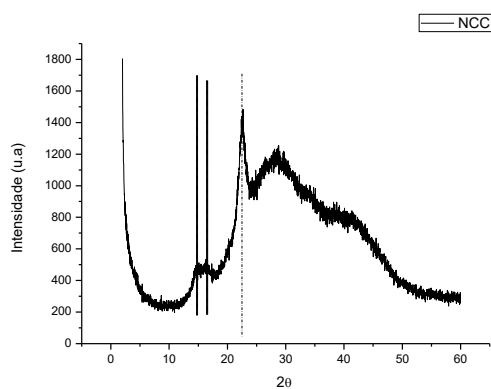
A análise termogravimétrica mostrou que a incorporação de 3% de carga praticamente não alterou a degradação do polímero, mas quando se acrescentou 5% de NCC as temperaturas de início e máxima diminuíram em relação ao PCL, mostrando que a interação entre os materiais não foi capaz de aumentar a estabilidade térmica do material.

Tabela 1 - Temperaturas de degradação das amostras obtida por TGA.

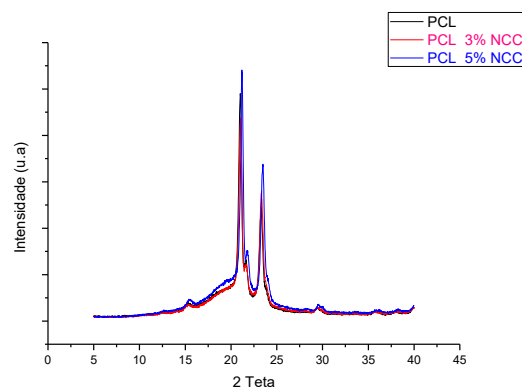
	$T_{\text{início}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx}}(^{\circ}\text{C})$
PCL	343,52	434,18
PCL 3% NCC	348,94	431,47
PCL 5% NCC	307,07	392,16

Difração de Raios X (DRX)

O DRX dos Nanocristais de Celulose (NCC) está apresentado na Figura 3 (a). Os padrões de difração de raios X são característicos de celulose I, exibindo picos bem definidos em aproximadamente 14,6 (110), 16,4 (110), 22,2(002) e 34,0° (040) 2 θ . Estes dois últimos podem aparecer sobrepostos quando a celulose é analisada. O índice de cristalinidade encontrado para os NCC foi igual a 68,57%. Na Figura 3 (b) podemos observar pequenas diferenças nas cristalinidades dos materiais, o que foi confirmado por DSC.



(a)



(b)

Figura 3 - Difração de raios X dos nanocristais de celulose (a), PCL, e seus os híbridos (b)

Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de DSC da PCL e dos híbridos com 3 e 5% em peso de NCC. Observa-se que a PCL apresenta temperatura de fusão (T_m) a aproximadamente 60 °C, e inicia sua cristalização próximo a 34 °C. A entalpia de fusão (ΔH_m) foi de 49 J/g. Nos microcompósitos observam-se que as temperaturas de fusão cristalina (T_m) é de aproximadamente 61 e 60°C e as temperaturas de cristalização (T_c) de aproximadamente 35 e 32 °C, respectivamente, havendo mudanças no grau de cristalinidade dos materiais obtidos.

Tabela 2 - DSC do PCL, puro e com 3 e 5% de NCC

Amostras	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)
PCL	60,23	48,96	36,0	34,54
PCL-3% NCC	61,53	51,01	38,6	35,80
PCL+5% NCC	60,26	52,91	42,2	32,07

Propriedades Mecânicas

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para o módulo de elasticidade, tensão no escoamento, tensão máxima, alongamento na ruptura e impacto izod das amostras de PCL e com 3 e 5% de NCC.

Observa-se que o módulo de elasticidade dos compósitos apresentou um aumento em relação ao da PCL. A resistência à tração dos híbridos diminuiu quando comparada ao polímero puro, e também a rigidez aumentou ao se inserir os nanocristais. Esse aumento deve-se ao fato da interação entre a fibra e a matriz. Comportamentos semelhantes foram evidenciados por outros autores^[12-14] ao avaliarem as propriedades mecânicas com outras matrizes e cargas. As amostras contendo NCC apresentaram crescimentos na porcentagem de deformação na ruptura em aproximadamente 5 e 20% em relação ao polímero puro.

Evidenciou-se também uma diminuição expressiva da resistência ao impacto e esta foi relacionada com a má interação e acomodação das cadeias que não tiveram boa mobilidade para que ocorresse um melhor empacotamento.

Tabela 3 – Módulo, Tensão no escoamento, Tensão máxima, Alongamento na ruptura e Impacto izod das composições analisadas.

Composição	Módulo (GPa)	Tensão no Escoamento (%)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura(%)	Impacto Izod (J/m)
PCL	146,9±12,3	10,0±0,4	15,5±0,4	203,8±>20,0	246,7±3,7
PCL 3% NCC	158,6±4,9	11,0±0,4	15,7±0,2	211,7±9,8	110,2±3,6
PCL 5% NCC	163,6±9,8	10,0±0,5	12,9±1,0	252,0±10,0	79,1±3,2

CONCLUSÕES

A carga e matriz obtiveram boa afinidade, apresentando boas propriedades mecânicas. A fibra modificou a intensidade dos picos característicos do material, apresentando pequena mudança na cristalinidade. Houve um aumento da cristalinidade dos híbridos. A propriedade de resistência a tração aumentou com a adição dos nanocristais de celulose, provavelmente pela boa dispersão da carga na matriz. Os nanocristais de celulose usados como reforços na matriz polimérica foram capazes de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas da PCL e dos microcompósitos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro, Embrapa Agroindústria Tropical-Fortaleza-CE e UFCG pelos recursos nos laboratórios necessários para o desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shah, A. A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S. - Biotechnol. Adv., **26**, p.246. 2008
2. Fechine, G. J. M. *Plástico Moderno*. n. 423, 2010.
3. Peña, J.; Corrales, T.; Izquierdo-Barba, I.; Doadrio, A. L.; Vallet-Regi, M. Polym. Degrad. Stabil., **91**, p.1424, 2006.
4. Elzein, T. M.; Nasser-Eddine, C.; Delaite, S.; Bistac, P.; Dumas, J. Colloid Interface Sci., **273**, p.381, 2004

5. Habibi, Y.; Lucia, A.; Roja, O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry. Self-Assembly and Applications. Chem. Rev., **110**, p. 3479, 2010
6. PERSTORP. Disponível em <www.perstorp.com> Acesso em 20 de maio de 2016.
7. Segal. L.; Creely. J.J.; Martin. A. E. JR; Conrad. C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. Tex Res J., v. 29, p. 786-794, 1972.
8. Otaguru, H.; Artel, B. W. H., Parra, D. F.; Cardoso, E. C. L.; Lima, L. F. C. P.; Lugão, A. B. Comportamento do Polipropileno em Presença de Monômeros Trifuncionais no Estado Fundido e Sua Influência na Morfologia. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº 2, p. 99-104, 2004.
9. Canevarolo JR., S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros, Editora ArtLiber, 2007, p. 229.
10. Qiu, L.; Chen, W. & Qu, B. Morphology and Thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLPDE/LDH nanocomposites. Polymer, 47, 922, 2006.
11. Karal, O.; Hamurcu, E.; Baysal, B. M. Blends of polycaprolactone – poly (dimethylsiloxane) – polycaprolactone triblock copolymer with poly (vinyl chloride): preparation and characterization, Polym. Degrad. Stabil., v.38, p. 6071-6078, 1997.
12. Yasmine, S.; Zainuddin, Z.; Ahmad, I.; Kargarzadeh, H.; Abdullah, I.; Dufresne, A. Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. Carbohydrate Polymers, 92, p. 2299–2305, 2013.
13. Bendahou A.; Kaddami H.; Dufresne, A. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. European Polymer Journal, 46, p. 609-620, 2010.
14. Morelli, C. L. Processamento e Estudo das Propriedades de Filmes e Peças Injetadas de Nanobiocompósitos de Nanocristais de Celulose e Matrices Biodegradáveis. 2014, Tese (Doutorado), Universidade Federal de São Carlos – São Carlos-SP.

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF POLYCAPROLACTONE WITH NANOCELULOSE MICROCOMPOSITE

ABSTRACT

Research into the development of biodegradable materials of renewable energy sources are increasing and polycaprolactone (PCL) is a biodegradable thermoplastic which has many applications. The cellulose nanocrystals (NCC) are crystalline domains of cellulosic sources and have been evaluated as reinforcement in polymer matrices for their potential to improve many properties. Micro Composites PCL with NCC were developed by by melting intercalation 3 content and 5% nanocelulose. Specimens tensile and impact were injection molded and the material was characterized by FTIR, XRD, TGA, DSC and mechanical properties. The FTIR and TGA results show the presence of load array and greater thermal stability respectively. XRD and DSC shows an increase in crystallinity. The properties: tensile and impact the system showed improvements in module, tension, and ductility of the material.

Keywords: polycaprolactone, cellulose nanocrystals, composites