

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
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

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

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 Agropecuária**

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE NANOCOMPÓSITOS DE BORRACHA NATURAL E NANOFIBRAS DE CELULOSE

Maria Alice Martins¹, Eliangela de Moraes Teixeira², Paulo de Souza Gonçalves^{3*}, Luiz Henrique Capparelli Mattoso^{2Δ}, Mariselma Ferreira¹

¹Universidade Federal do ABC, CCNH, maria.martins@ufabc.edu.br, mariselma.ferreira@ufabc.edu.br.

²Lab. Nac. Nanotecnologia Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, eliangela@cnpdia.embrapa.br, Δmattoso@cnpdia.embrapa.br.

³Instituto Agronômico, Apta/IAC - Programa Seringueira, *paulog@iac.sp.gov.br.

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.02

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliação das propriedades térmicas (TG e DSC) de nanocompósitos de borracha natural do clone RRIM 600 e nanofibras de celulose obtidas de algodão comercial. Os nanocompósitos apresentaram resultados promissores, pois mostraram boa estabilidade térmica até 300 °C em atmosfera inerte e 250 °C em atmosfera oxidativa. A adição e o aumento no conteúdo de nanofibras de 2 para 12% não levou a uma redução da estabilidade térmica dos materiais obtidos e não influenciou nos valores obtidos para a transição vítrea, em torno de -66 °C para todas as amostras.

Palavras-chave: TG, DSC, algodão, borracha natural, nanocompósito.

Introdução

Nanocompósitos são materiais multifásicos nos quais uma das fases possui dimensões nanométricas em pelo menos um dos eixos geométricos das partículas. Devido à sua estrutura, essa nova classe de materiais pode apresentar propriedades únicas, diferentes dos compósitos convencionais e dos seus constituintes, gerando novas tecnologias e aplicações (VARGUESE, 2003).

A borracha natural crua proveniente do látex da seringueira [*Hevea brasiliensis* (Willd. ex ADR. de Juss.) Muell.-Arg.], um polímero de alta massa molar de estrutura cis - 1,4 poliisopreno, é uma matéria-prima agrícola importante para a manufatura de uma grande quantidade de produtos (MORTON, 1981). O látex obtido das árvores da seringueira contém, em adição ao hidrocarboneto poliisoprênico, uma grande quantidade de outras substâncias orgânicas e inorgânicas que têm influência nas propriedades físico-químicas do

polímero poliisopreno, sendo entre estas influência nas propriedades físico-químicas do polímero poliisopreno, sendo entre estas propriedades do material, o comportamento térmico é importante para a determinação dos parâmetros de formulação e processamento da borracha. (TANAKA, 1985; MARTINS et al., 2008).

O algodoeiro é uma das principais plantas domesticadas pelo homem e uma das mais antigas, tendo registros de seu uso a mais de 4.000 anos, e é cultivado comercialmente em mais de 65 países. Essa cultura representa no Brasil mais de 60% dos insumos têxteis, e nos Estados Unidos 65%. Cerca de 90% das fibras de algodão comercializadas no mundo são provenientes da espécie *Gossypium hirsutum* (BELTRÃO, 1999).

O objetivo deste trabalho foi avaliação das propriedades térmicas de nanocompósitos de borracha natural do clone RRIM 600 e nanofibras de celulose obtidas de algodão comercial.

Materiais e métodos

O látex de borracha natural do clone RRIM 600 foi coletado em Pindorama dentro do programa Seringueira desenvolvido pelo IAC. A borracha foi avaliada através de ensaios de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace(Po), viscosidade Mooney (V_R), extrato acetônico, e porcentagem de nitrogênio. O algodão para a obtenção das nanofibras foi adquirido no comércio local. Para preparação das nanofibras, cerca de 5 g de fibras de algodão foram dispersas em 100 mL de solução de ácido sulfúrico 6.5M a 45 °C, sob agitação por 75 min. A suspensão resultante foi submetida à diálise com água usando uma membrana de celulose até pH entre 6 e 7. A difratometria de raios X foi realizada em um equipamento VEB Carl Zeiss-JENA URD-6 Diffractometer, usando $CuK\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) operando a 40 kV e 20 mA. Para a obtenção dos nanocompósitos, a suspensão de nanofibras foi misturada ao látex sob suave agitação em diferentes proporções (2%-12% phr). Os nanocompósitos foram obtidos na forma de filme "by casting", a mistura foi depositada em um molde de teflon e seca em estufa a temperatura moderada.

Os ensaios de TG/DTG foram realizados à taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera inerte (nitrogênio) e oxidativa (ar sintético) da temperatura ambiente até 800 °C num equipamento TA Q500. A temperatura de transição vítrea e o comportamento térmico da borracha natural e dos nanocompósitos foram determinados através de ensaios de DSC em um instrumento TA Q100. A razão de aquecimento utilizada foi 10 °C/min, entre 90 °C a 150 °C.

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados da avaliação da borracha através de ensaios de índice de retenção de plasticidade (PRI), plasticidade Wallace(Po), viscosidade Mooney (V_R), extrato acetônico, e porcentagem de nitrogênio. Os resultados mostraram que a borracha utilizada tem qualidade dentro dos padrões da norma brasileira e internacional.

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas da fibra de algodão e das nanofibras. Pode se observar a presença dos principais picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ): 15,0° (plano 101); 16,5° (plano 101); 22,7° (plano 002); 34,4° (plano 040). A fibra de algodão comercial apresentou um índice de cristalinidade (I_c) de 77% e ocorreu um aumento de cerca de 20% em relação ao das nanofibras, com I_c igual a 91%.

Em atmosfera inerte, as curvas de TG, Figura 2 mostraram que, em todos os casos, o processo de decomposição ocorreu em uma única etapa e que não existe diferença significativa entre as

amostras, indicando que a adição e o aumento no conteúdo de nanofibras de 2 para 12% não levou a uma redução da estabilidade térmica do material obtido. Observou-se ainda que a temperatura inicial de decomposição é próxima a 300 °C, sendo que até esta temperatura ocorreu uma perda de massa de cerca de 10% em relação à massa inicial tanto para a borracha como para os nanocompósitos.

Tabela 1. Propriedades tecnológicas da borracha natural do clone RRIM 600.

| Propriedade | Media dia | C V. (%) |
|-------------------|-----------|----------|
| V_R | 109 | 8 |
| P_O | 60 | 13 |
| PRI | 72 | 11 |
| Extrato Acetônico | 3,1 | 19 |
| Nitrogênio (N%) | 0,5 | 29 |

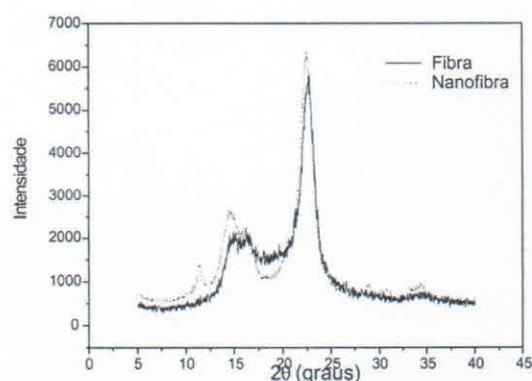


Fig. 1. Difratogramas de raios-X da fibra de algodão e das nanofibras.

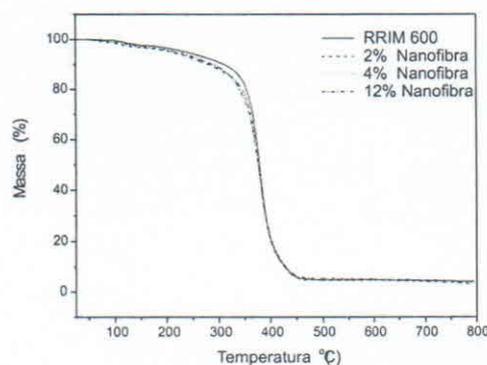


Fig. 2. Curvas de TG para a borracha natural e para os nanocompósitos em atmosfera de nitrogênio, 10 °C/min.

A Figura 3 mostra as curvas de TG em atmosfera oxidativa de ar sintético, observa-se que houve uma mudança no mecanismo de degradação tanto para a borracha quanto para os

nanocompósitos. A decomposição em atmosfera termo-oxidativa ocorre após uma perda de massa inicial, em três processos. Considerando-se a perda de massa inicial de cerca de 5%, atribuída à eliminação de voláteis, a etapa inicial de degradação ocorre na temperatura de cerca de 250 °C para todas as amostras.

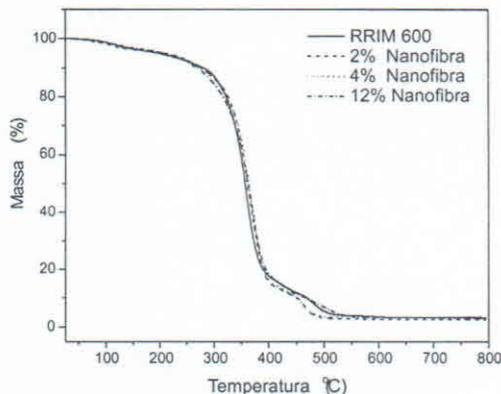


Fig. 3. Curvas TG para a borracha natural e para os nanocompósitos em atmosfera oxidativa, 10 °C/min.

Para comparação, a Figura 4 mostra as curvas de TG da fibra, da nanofibra, da borracha e de um nanocompósito como exemplo. Observa-se que a nanofibra apresenta a menor estabilidade térmica e que apesar disto a adição das nanofibras reduz somente levemente o desempenho térmico do material. Observa-se também que os nanocompósitos apresentam comportamento similar ao da borracha natural sem reforço.

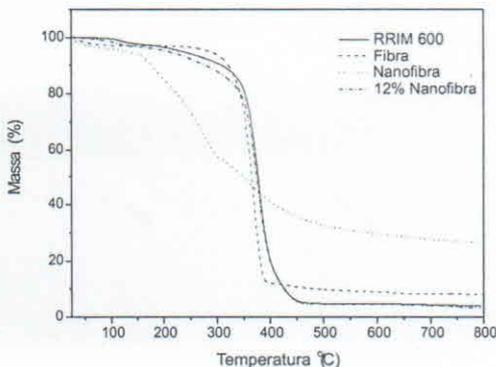


Fig. 4. Curvas de TG para a borracha natural, fibra de algodão, nanofibra e nanocompósito com 12% de nanofibra, em atmosfera de nitrogênio, 10 °C/min.

Os resultados obtidos através da técnica de DSC são apresentados na Figura 5. A transição observada é atribuída à temperatura de transição vítrea (Tg). Observa que ocorreu pouca diferença nos valores de Tg entre os nanocompósitos, que apresentaram Tg em torno de -66 °C, resultados semelhantes foi observado por Bendahou et al. (2009).

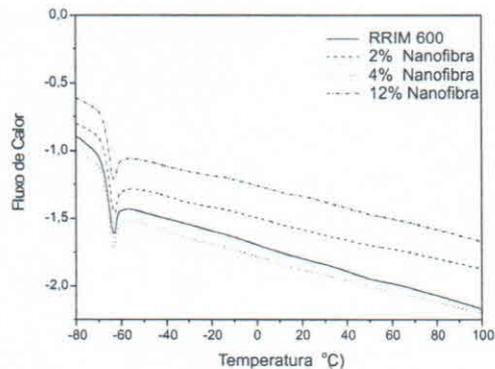


Fig. 5: Curvas de DSC para a borracha natural e para os nanocompósitos.

Conclusões

Os nanocompósitos apresentaram resultados bastante promissores, pois mostraram boa estabilidade térmica até cerca de 300 °C em atmosfera inerte e até aproximadamente 250 °C em atmosfera oxidativa. Observou-se também que a adição e o aumento no conteúdo de nanofibras de 2 para 12% não levou a uma redução da estabilidade térmica do material obtido. A adição de nanofibras também não influenciou nos valores obtidos para a transição vítrea, pois todas as amostras apresentaram Tg em torno de -66 °C, sugerindo que o material obtido tem capacidade de movimentação, ou flexibilidade das cadeias poliméricas semelhante.

Agradecimentos

UFABC, EMBRAPA, FINEP/MCT, FAPESP e CNPq.

Referências

- BELTRÃO, N. E. M. **O Agronegócio do Algodão no Brasil**, Brasília: [s. n.], 1999.
- BENDAHOU, A.; HABIBI, Y.; KADDAMI, H.; DUFRESNE, A. **Biobased Materials and Bioenergy**, [S. l.], v. 3, p. 81-90, 2009.
- MARTINS, M. A.; MORENO, R. M. B.; MATTOSO, L. H. C.; GONÇALVES, P. S. **Seringueira**. Belo Horizonte: EPAMIG, 2008.
- MORTON, M. **Rubber technology**. Malabar, Florida: [s. n.], 1981.
- VARGUESE, S.; KARGER-KOCSIS, J. **Polymer**, [S. L.], v. 44, p. 4921, 2003.
- TANAKA, Y. In: INTERNATIONAL RUBBER CONFERENCE. 1985, Kyoto. [S. l.: s. n.], 1985. p. 141-146.