

**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
Edição 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

1. 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



COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS REFORÇADOS COM FIBRAS DE COCO IMATURO

Morsyleide F. Rosa^{1*}, Eliton S. Medeiros², Syed H. Imam², Luiz Henrique C. Mattoso³

¹Embrapa Agroindústria Tropical, Rua Dra Sara Mesquita, 2270, 60511-110, Fortaleza/CE.

*Morsy@cnpat.embrapa.br

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

³Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, CP 741, 13560-970, São Carlos, SP

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.02

Resumo

Fibras de coco imaturo, submetidas a três diferentes tipos de pré-tratamentos (simples lavagem com água, mercerização e branqueamento), foram incorporadas a blendas de amido e EVOH. Todos os tratamentos produziram modificações superficiais e melhoraram a estabilidade térmica das fibras e consequentemente dos compósitos. As blendas reforçadas exibiram propriedades superiores e os melhores resultados foram obtidos para os compósitos reforçados com fibras mercerizadas, cuja tensão na ruptura aumentou em até 53%, em comparação aos materiais reforçados com fibras não tratadas, e em até 33,3%, quando comparada às blendas puras.

Palavras-chave: fibras naturais, fibra de coco, biocompósito, tratamento de superfície.

Introdução

O interesse por polímeros biodegradáveis e mais especificamente por biocompósitos obtidos a partir de fontes renováveis tem sido crescente (ASHORI, 2008; BILBA et al., 2007; CHIPELLINI et al., 2001; CHOUDHURY et al., 2007; YANG et al., 2003). O amido é um dos mais estudados e promissores recursos agrícolas para a produção de polímeros biodegradáveis como matrizes para aplicações em biocompósitos. Blendas constituídas por amido e o Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico (EVOH) representam interessante sistema polimérico, com ampla faixa de aplicações, porém ainda com alto custo. Diferentes tipos de fibras lignocelulósicas têm sido investigadas como reforço ou carga em blendas para formulação de biocompósitos. Vários fatores contribuem para melhorar as propriedades de compósitos, sendo que a interação fibra-matriz representa um componente que afeta fortemente as propriedades mecânicas e,

consequentemente, o desempenho final dos materiais.

O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência de diferentes tratamentos de fibra de coco imaturo, incluindo a simples lavagem com água, a mercerização com hidróxido de sódio e o branqueamento com peróxido de hidrogênio, nas propriedades térmicas e mecânicas de blendas extrusadas de amido/EVOH, reforçadas com fibras de coco.

Materiais e métodos

Amido de trigo (12% umidade) foi fornecido pela Midwest Grains, Inc. (Atchinson, KS) e Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) copolymer (EVOH) foi obtido da EVAL Company of America (Pasadena, TX), sob o nome comercial EVAL-E105. Fibras de coco imaturo foram cedidas pela Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza, CE, Brazil).

Inicialmente, todas as fibras (40-mesh) foram lavadas abundantemente em água destilada e secas a

50°C, até peso constante. O processo de mercerização consistiu da imersão das fibras (200 g) em uma solução de hidróxido de sódio 10% p/v (2 L) por 3 h a 70 °C, com agitação frequente seguida de lavagem com água destilada (Corradini et al., 2006). Para o branqueamento, 200 g de fibra de coco foram adicionadas a 2 L de uma solução, contendo 320 mL (30% p/p) de peróxido de hidrogênio e 1 g de hidróxido de sódio, e mantida sob agitação por 1h a 85°C.

A preparação dos compósitos se deu por extrusão da mistura contendo amido (50%; p/p), EVOH (30%; p/p), água (10%, p/p) e glicerol (10%; p/p), como plastificante. O conteúdo das fibras adicionadas foi de 15% do peso total do polímero (amido e EVOH).

Tensão na ruptura, módulo elástico e alongação a quebra foram determinados de acordo com ASTM D3039, em Máquina Universal de Testes Instron 5500R. A morfologia foi caracterizada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a estabilidade térmica foi investigada por análise termogravimétrica, realizada sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo a faixa da temperatura empregada de 25°C a 600°C.

Resultados e discussão

As propriedades mecânicas dos compósitos contendo fibras de coco submetidas a diferentes tratamentos são mostradas na Tabela 1. As propriedades mecânicas dos compósitos foram fortemente influenciadas pela adesão entre a matriz e as fibras. A análise estatística mostrou que o tratamento com NaOH teve o maior efeito sobre a tensão na ruptura (TS) e o módulo de elasticidade (E), produzindo compósitos com as melhores propriedades. A TS de compósitos contendo fibras tratadas com NaOH aumentou cerca de 53% comparada a compósitos elaborados com fibras não tratadas e até 33% em relação à blenda pura (amido/EVOH).

Tabela 1. Propriedades mecânicas dos compósitos

Compósito	TS (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
Amido/EVOH	10.2 ± 0.5 ^a	67 ± 27 ^a	99 ± 11 ^a
Amido/EVOH/fibra sem tratamento	8.9 ± 0.6 ^a	28 ± 9 ^a	147 ± 20 ^a
Amido/EVOH/fibra lavada	11.2 ± 1.2 ^a	35 ± 6 ^{ab}	172 ± 30 ^a
Amido/EVOH/fibra mercerizada	13.6 ± 0.5 ^a	33 ± 5 ^{abc}	172 ± 17 ^{abc}
Amido/EVOH/fibra branqueada	11.7 ± 0.6 ^a	31 ± 5 ^{abcd}	157 ± 18 ^{bc}

TS, tensão na ruptura; ϵ , deformação na ruptura; E, módulo de elasticidade.

Identical letters in the same column do not represent a significant difference at a 5% level in the Student's t-test.

Esta é uma indicação que as condições de mercerização promoveram boa molhabilidade e melhor adesão fibra-matriz, permitindo eficiente transferência de *stress* entre a matriz e as fibras. Além disso, como reportado por Mohanty et al. (2001), o tratamento alcalino reduz o diâmetro da fibra e consequentemente aumenta sua razão de

aspecto, melhorando as características mecânicas dos compósitos. Resultados similares com fibras de coco tratadas com solução alcalina e incorporadas a compósitos de amido, gluten e glicerol foram obtidos por Corradini et al. (2006).

A deformação na ruptura (ϵ) dos compósitos não foi afetada significativamente pelos diferentes tratamentos quando comparada com compósitos elaborados com fibras não tratadas. Contudo, a adição de fibras, independentemente de tratadas ou não, resultou em uma diminuição no valor de ϵ comparada às blendas sem fibras. Como mostrado na Tabela 1, a deformação na ruptura das blendas amido/EVOH diminuiu e o Módulo de Elasticidade aumentou consideravelmente em aproximadamente 75% com a incorporação de fibras, devido à natureza rígida das mesmas, reduzindo assim a ductibilidade dos novos materiais obtidos.

Os efeitos dos diferentes tratamentos na superfície da fibra e a adesão entre fibra e matriz foram investigados por MEV (Fig. 1). Observa-se que as superfícies das fibras contêm impurezas, graxas e protusões, além de serem extremamente heterogêneas, com algumas porções rugosas dispersas. O papel do tratamento é principalmente remover estas impurezas, melhorando a molhabilidade.

Observa-se que a lavagem foi eficiente na remoção de impurezas; contudo, não foi capaz de remover as protusões como o tratamento alcalino que, adicionalmente, levou também à formação de uma superfície rugosa, o que resultou numa ancoragem mecânica que reduziu a ocorrência de *pullouts* nos compósitos.

Resultados similares foram observados por Choudhury et al., (2007) e Rahman e Khan (2007), que reportaram ainda que o tratamento alcalino resulta em uma maior quantidade de celulose exposta na superfície da fibra, aumentando assim o número de sítios de reação possíveis.

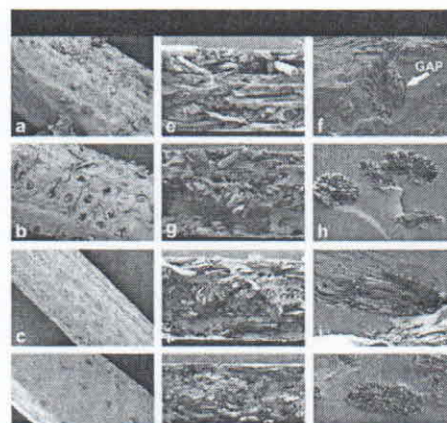


Fig. 1. MEV de (a–d) fibra de coco submetida a diferentes tratamentos (a: não tratada; b: lavada; c: mercerizada; d: branqueada) e seus compósitos (e–f: amido/EVOH e fibra não tratada; g–h: amido/EVOH e fibra lavada; i–j: amido/EVOH e fibra mercerizada; k–l: amido/EVOH e fibra branqueada). Barra de escalas: a–d, 50 μ m; e, g, i e k, 1 mm; f, h, j e l, 100 μ m.

De um modo geral, os tratamentos aumentaram a estabilidade térmica das fibras, possivelmente em função da remoção de substâncias facilmente hidrolisadas, que se decompõem mais rápido que os macroatômos (celulose, lignina e hemicelulose). As mudanças ocorridas nas fibras devido aos tratamentos produziram efeitos positivos no comportamento de degradação térmica dos compósitos.

Conclusões

Todos os tratamentos modificaram a superfície e melhoraram a estabilidade térmica de ambos, fibras e compósitos reforçados com fibras de coco imaturo. Os resultados foram corroborados por análises de MEV.

Compósitos contendo fibras de coco imaturo tratadas tiveram melhor TS que aqueles com fibras não tratadas, e valores superiores para TS e E, quando comparados a blendas sem fibras.

Compósitos obtidos com fibras mercerizadas apresentaram considerável aumento na TS (33%) e no módulo de elasticidade (75%) em relação à blenda pura de amido/EVOH (sem fibras).

Os resultados indicaram melhor molhabilidade das fibras de coco tratadas com a matriz e corroboraram o papel das fibras não como carga, mas como agente de reforço.

Este estudo indicou que blendas de amido/EVOH reforçadas com fibras de coco imaturo tratadas têm características superiores às blendas puras. Fibras de coco representam uma fonte adicional de biomassa renovável com propriedades atraentes. Adicionalmente, apresenta baixo custo, é disponível em abundância e ainda permanece pouco explorada. Sua incorporação em biocompósitos representa uma economia substancial e ainda melhora as propriedades dos mesmos.

Agradecimentos

CNPq, FINEP, EMBRAPA, CAPES

Referências

- ASHORI, A. *Bioresource Technology*, Essex, v. 99, p. 4661–4667, 2008.
- BILBA, K.; ARSENE, M.-A. OUENSANGA, A. *Bioresource Technology*, Essex, v. 98, n. 1, p. 58–68, 2007.
- CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; IMAM, S. H.; MAO, L. *Biomacromolecules*, Washington, v. 2, p. 1029–1037, 2001.
- CHOUDHURY, A.; KUMAR, S.; ADHIKARI, B. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 106, p. 775–785, 2007.
- CORRADINI, E.; MORAIS, L. C.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; MATTOSO, L. H.; AGNELLI, J. A. M. *Macromolecular Symposia*, Heidelberg, v. 245–246, p. 558–564, 2006.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. *Composite Interface*, v. 8, n. 5, p. 313–343, 2001.

RAHMAN, M. M.; KHAN, M. A. *Composites Science and Technology*, Barking, v. 67, n. 11–12, p. 2369–2376, 2007.

YANG, H.; KIM, H. J. *Bioresource Technology*, Essex, v. 86, n. 2, p. 117–121, 2003.