

NANOWHISKERS DE CELULOSE COMO REFORÇO EM MATRIZ DE POLIÉSTER SINTETIZADA A PARTIR DO GLICEROL E DOS ÁCIDOS FTÁLICO E ADÍPICO: PROPRIEDADES MECÂNICAS

R.E.S. Junior, rjs.evangelista@gmail.com¹

A.P.V. Matos, paulinha.ufbaeq@hotmail.com²

N.M. José, nadiamamede@yahoo.com.br²

D.H. Guimarães, dhanseng@yahoo.com.br^{1,2}

¹ Centro Universitário SENAI CIMATEC, BA, Brasil

² Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, BA, Brasil

Resumo: Nos últimos anos observa-se um notório crescimento no uso de biomassa como carga em matrizes poliméricas, em razão da busca por produtos e processos com menor impacto ao meio ambiente. Diante deste quadro o objetivo deste trabalho é avaliar a influência da incorporação de nanocristais de celulose (NCCs) em diferentes percentuais em massa (0,5%, 0,75% e 1%) em uma matriz de poliéster. Os bionanocompósitos foram obtidos pela adição dos NCCs em meio reacional na presença de ácidos adípico, ácido ftálico, glicerol e catalisador a base de estanho sob constante agitação mecânica e temperatura de 160°C. Foram avaliadas suas propriedades mecânicas de tensão na força máxima, tensão na ruptura, deformação específica e módulo de elasticidade por meio de ensaios de tração seguindo a norma ISO 527. Observou-se um aumento na rigidez quando se utiliza a quantidade de 0,5% e 0,75% em massa da carga nanométrica com incrementos de até 500 MPa no módulo de elasticidade. O fenômeno de reagregação nos NCCs exerceu influência sobre essas propriedades mecânicas medidas.

Palavras-chave: Bionanocompósitos, celulose, poliéster, glicerol.

1. INTRODUÇÃO

Na busca pela sustentabilidade, várias pesquisas e trabalhos na área de materiais poliméricos e compósitos foram, e estão sendo realizados para garantir a preservação ambiental e proporcionar um melhor padrão de vida à sociedade (SILVA et al, 2009). A preparação de compósitos utilizando cargas de origem renovável tem sido uma das grandes vertentes desta recente demanda global, principalmente no que se refere às cargas cujas fontes são de fibras *lignocelulósicas*.

A celulose é um polissacarídeo semicristalino linear composto por unidades acopladas da β -1,4 glicopirranose, com cadeias de poliméricas associados por ligações de hidrogênio. As fibras de celulose são feixes de microfibrilas em que as moléculas são sempre biossintetizadas sob a forma de fibrilas de partículas nanométricas (REDDY et al, 2014). As microfibrilas consistem de domínios de celulose ligadas por domínios cristalinos e domínios amorfos (BANG et al, 2007). Nanocristais de celulose são os domínios cristalinos de fibras celulósicas, isolados por meio de hidrólise ácida, e são assim chamados devido a suas características físicas de rigidez, de espessura e de comprimento (SILVA, 2009). O uso dos nanocristais de celulose tem sido objeto de muitas pesquisas na comunidade acadêmica. Suas magníficas propriedades, como altíssima rigidez, permitem que se transpassem barreiras de magnitudes de propriedades mecânicas as quais já mais seriam possíveis de se alcançarem com cargas de reforço em dimensões macrométricas.

Levando em consideração o incentivo do governo brasileiro à produção de biodiesel, por este ser um combustível renovável, os resíduos deste processo devem ser devidamente manejados para que não desequilibrem o meio-ambiente. Uma alternativa ecologicamente amigável e financeiramente positiva é a utilização do glicerol (30% do resíduo da produção de biodiesel) em outros processos (GUIMARÃES, 2014).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas de compósitos preparados a partir da incorporação de nanowhiskers de celulose extraídos da fibra de banana em uma matriz polimérica a base de um poliéster produzido a partir do ácido ftálico, ácido adípico e glicerol, proveniente da produção de biodiesel.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Obtenção do Copolímero - Poli (Glicerol Ftalato – co – Adipato) – POLFA

Para a produção dos poliésteres foi adotada e adaptada à metodologia primeiramente utilizada por STUMBÉ et al, 2004.

Glicerol, ácido ftálico e ácido adípico foram adicionados, em proporções estequiométricas (Figura 1) a um balão tribulado, totalizando cinco bateladas sendo cada ensaio com razões diferentes dos ácidos dicarboxílicos.

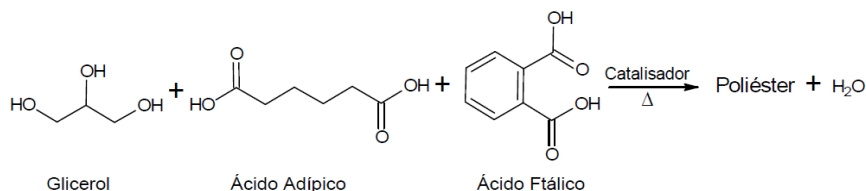


Figura 1 - Reação de poli condensação do glicerol com os ácidos adípico e ftálico.

O balão tribulado de vidro foi conectado a um condensador juntamente com a vidraria Dean–Stark, no qual a água proveniente da reação era retida. Um agitador mecânico e uma manta de aquecimento complementavam o sistema (Figuras 2a e 2b).

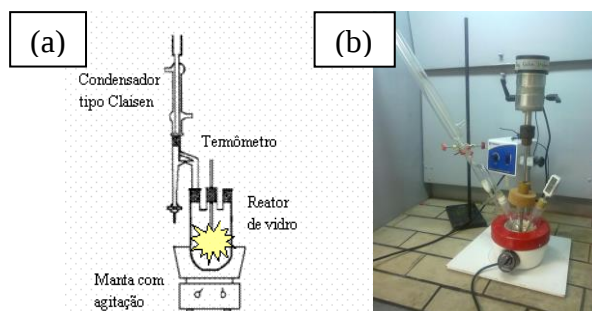


Figura 02 – (A) Imagem ilustrativa do balão tribulado (B) Imagem real do balão tribulado utilizado na síntese dos poliésteres

Para manter o controle da temperatura, a mesma foi monitorada por um termômetro de mercúrio também conectado ao reator de vidro. A mistura foi homogeneizada a 70°C. Em seguida, aquecida a 120 °C, quando foi adicionado à mistura o iniciador de reação de policondensação (catalisador a base de estanho). O mecanismo que rege a reação é equivalente à reação de esterificação por catálise ácida. A partir daí, a temperatura é elevada a 160°C.

Os poliésteres resultantes foram coletados e apresentaram coloração de amarelo claro a amarelo escuro, a depender da concentração dos ácidos adicionados inicialmente. Deste procedimento resultou-se a série POLFA como é mostrado na tab. 1. O poliéster obtido foi designado como poli (glicerol ftalato-co-adipato).

Tabela 01 - Composições dos poliésteres.

Nome da amostra	Razão molar (glicerol/ácido ftálico/ácido adípico)
POLF	2,0 : 3,0 : 0,0
POLFA91	2,0 : 2,7 : 0,3
POLFA73	2,0 : 2,1 : 0,9
POLFA55	2,0 : 1,5 : 1,5
POLFA37	2,0 : 0,9 : 2,1
POLFA19	2,0 : 0,3 : 2,7
POLA	2,0 : 0,0 : 3,0

2.2. Obtenção dos Poliésteres Reforçados com Nanowhiskers de Celulose - POLFA/Nanowhiskers de Celulose.

A metodologia para incorporação dos nanowhiskers como reforço é bastante semelhante à metodologia adotada para a preparação dos constituintes da série POLFA, descrita na seção anterior. Foi adotada a metodologia já desenvolvida anteriormente para confecção dos corpos de prova. É importante chamar a atenção nesse momento para as composições usadas como referência para efeitos de comparação, tanto nas propriedades físico-químicas como mecânicas. Cada uma das composições da série POLFA, apresentadas na tab. 2, servirá como referência e, a partir de então, serão identificadas como matrizes puras. Outras referências importantes são as composições feitas a partir de um

único ácido dicarboxílico, ou seja, as composições POLA e POLFA e, a composição de relação estequiométrica POLFA55.

Tabela 02 - Composições dos poliésteres da série POLFAN.

Compósito	Ácido Ftálico (%molar)	Ácido Adípico (% molar)	Nanowhiskers (% massa)
POLA	0	100	0
POLFA19N05	10	90	0,50
POLFA19N75	10	90	0,75
POLFA19N10	10	90	1,00
POLFA37N05	30	70	0,50
POLFA37N75	30	70	0,75
POLFA37N10	30	70	1,00
POLFA55N05	50	50	0,50
POLFA55N75	50	50	0,75
POLFA55N10	50	50	1,00
POLFA73N50	70	30	0,50
POLFA73N75	70	30	0,75
POLFA73N10	70	30	1,00
POLFA91N50	90	10	0,50
POLFA91N75	90	10	0,75
POLFA91N10	90	10	1,00
POLFA	100	0	0

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 03 mostra o resultado do ensaio de tração através das propriedades de tensão na força máxima, tensão na ruptura, deformação específica na ruptura e módulo de elasticidade.

Tabela 03 - Resultados experimentais das propriedades mecânicas (média e desvio padrão) obtidas por meio da curva tensão x deformação nos ensaios de tração

Amostra/Propriedade	Tensão Força Máx. (Mpa)	Tensão Ruptura (Mpa)	Deformação Específica na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (Mpa)
POLA	0,197±0,049	0,197±0,049	4,426±0,949	4,469±1,154
POLFA19	0,396±0,063	0,396±0,063	8,329±0,551	5,091±0,878
POLFA19N05	0,293	0,279	15,911	2,500
POLFA19N75	0,278	0,310	15,781	2,429
POLFA19N10	0,403	0,395	16,699	3,200
POLFA37	0,250	0,239	24,116	1,375
POLFA37N05	0,519	0,498	18,416	3,400
POLFA37N75	0,256	0,240	28,071	1,143
POLFA37N10	0,319	0,293	26,393	1,429
POLFA55	2,2075±0,053	1,67875±	78,7825±6,874	78,7825±4,998
POLFA55N05	14,252	13,001	76,138	76,138
POLFA55N75	30,103	21,403	52,365	52,365
POLFA55N10	10,590	7,532	65,610	65,610
POLFA73	16,975±3,373	15,239	75,0075±12,54	713,200±156,429
POLFA73N05	45,713	40,528	4,955	1631,375
POLFA73N75	27,912	27,764	1,339	2526,200
POLFA73N10	45,713	40,528	5,330	1631,375
POLFA91	17,8775±5,17	17,8775±5,171	1,88375±0,870	1697,75±408,407
POLFA91N05	15,041	14,939	1,313	2149,100
POLFA91N75	12,910	12,813	1,922	1398,833
POLFA91N10	19,605	19,452	2,221	1500,300
POLFA	19,097±6,549	19,097±6,549	1,323±0,434	1987,338±491,911

Os resultados discutidos se referem a maioria das composições. Observou-se um aumento na rigidez quando se utiliza a quantidade de 0,5% em massa das nanopartículas. Ao aumentar o teor para 1%, a rigidez diminui. Isso é um indicativo da existência de uma quantidade limite de carga para que haja aumento de rigidez. Tal indicativo é atribuído ao fenômeno da agregação dos nanowhiskers [5] quando presentes em maiores composições. Fenômeno este, que ocorre devido a maior probabilidade de formação de ligações de segunda ordem (pontes de hidrogênio) quando se tem maiores concentrações dos NCCs na fase dominante do compósito. Esse fato ocasiona, justamente, o efeito contrário do que se espera da adição deste tipo de carga em matrizes poliméricas. Fenômeno equivalente foi observado para a tensão na força máxima e tensão na ruptura de quase todas as composições. Nenhuma mudança significativa foi observada na deformação específica na ruptura.

4. CONCLUSÃO

Por intermédio das análises referentes aos testes de tração, foi possível perceber a influência da adição dos NCCs nas propriedades mecânicas dos bionanocompósitos. Verificou-se o aumento na rigidez conforme o teor de NCCs em massa foi acrescido com percentuais de 0,5% e 0,75%. E posterior decréscimo com o aumento para 1% em algumas composições. Tal fenômeno é devido a aglomeração dos nanocristais de celulose quando esta fase dispersa se encontra em maiores concentrações.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelo Grupo de Energia e Ciência dos Materiais (GECIM-UFBA) e pelo Centro Universitário SENAI Cimatec, por intermédio do Laboratório de Ensaios Mecânicos.

6. REFERÊNCIAS

- Guimarães, D. H. Efeito da Adição de Lignina nas Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas de Poliésteres a Base de Glicerol e Ácidos Ftálico e Adípico. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2014.
- Pereira, F. V.; PAULA, E. L.; MESQUITA, J. P.; LUCAS, A. A.; MANO, V. Bionanocompósitos Preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. Química Nova, Vol. 37, No. 7, 1209-1219, 2014.
- Reddy, J. P.; RHIM, J.W. Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose. Carbohydrate Polymers, 2014, 110, 480.
- Silva, R. V. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. Química Nova, v. 32, n. 3, p.661-671, 2009.
- StumbéTUMBÉ, J. F.; BRUCHMANN, B. Hyperbranched polyesters based on adipic acid and glycerol. macromolecular Rapid Communications, v.25, p.621-624, 2004.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis por este trabalho.

CELLULO NANOWHISKERS AS REINFORCEMENT IN POLYESTER MATRIX SYNTHESIZED FROM GLYCEROL AND PHTHALIC AND ADIPIC ACIDS: MECHANICAL PROPERTIES

R.E.S Junior, rjs.evangelista@gmail.com¹

A.P.V Matos, paulinha.ufbaeq@hotmail.com²

N.M. José, nadiamamede@yahoo.com.br²

D.H. Guimarães, dhanseng@yahoo.com.br^{1,2}

¹ Centro Universitário SENAI CIMATEC, BA, Brasil

² Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica, BA, Brasil

Abstract. *In the current years the increasing use of biomass as reinforcement in polymer matrices has been notorious. This growing demand is due to the search for products and processes with less impact to the environment. Therefore, the objective of this work is to evaluate how the incorporation of cellulose nanocrystals (NCCs), with different mass values (0.5%, 0.75% and 1%) modifies the mechanical properties of a polyester matrix. Bionanocomposites were obtained by the addition of NCCs in the reaction between adipic acids, phthalic acid, glycerol, under constant mechanical agitation and temperature of 160°C. Its mechanical properties were evaluated as tensile strength, shear stress, specific strain and Young's modulus by performing tensile tests in accordance with ISO 527. An increase in stiffness was observed when using the amount of 0.5 % and 0.75% with increases of 500 MPa. The NCC reggregation influenced these mechanical properties.*

Keywords: *Bionanocomposites, cellulose, polyester, glycerol*