



## Estudo das propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos de Poli( $\epsilon$ -caprolactona)/Nanolínter

E. B. Bezerra<sup>1\*</sup>, D. C. França<sup>1</sup>, D. D. S. Morais<sup>1</sup>, E. M. Araújo<sup>1</sup>, M. F. Rosa<sup>2</sup>, A. D. Oliveira<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UAEMat – Universidade Federal de Campina Grande

<sup>2</sup>Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Agroindústria Tropical

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, Universidade Federal de São Carlos

\*Av. Aprígio Veloso, 882, Campina Grande – PB, CEP 58429-140

(Recebido em 10/07/2014; revisado em 20/10/2014; aceito em 15/06/2015)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Atualmente estudos têm sido realizados para criar processos mais limpos, com utilização de matérias-primas renováveis, gerando produtos não agressivos ao meio ambiente, sem perder em qualidade ou desempenho, essa busca por novos materiais leva em conta fatores como necessidade e sustentabilidade. Neste trabalho, compósitos foram obtidos utilizando a PCL e uma carga de nanolínter. Inicialmente, foram preparados concentrados poliméricos de PCL/nanolínter e estes foram adicionados à PCL, na proporção de 3 e 5% em peso de nanocelulose. As amostras foram estudadas por ensaios mecânicos e termomecânicos. O ensaio de tração demonstrou que a presença da nanocelulose promoveu um pequeno aumento da resistência à tração. A partir do ensaio de resistência ao impacto foi observado que a presença do nanolínter reduziu esta propriedade. Os resultados de HDT evidenciaram que a nanocelulose adicionada a PCL, resultou num aumento significativo desta propriedade em relação ao polímero puro.

**Palavras-chave:** Poly ( $\epsilon$ -caprolactone); nanolínter; compósitos.

### Abstract:

Currently studies have been conducted to create cleaner processes, using renewable raw materials, generating non-environmentally friendly products, without losing quality or performance, the search for new materials takes into account factors such as need and sustainability. In this work, composites were obtained using PCL and a load of nanolínter. Initially, polymer concentrates PCL/nanolínter were prepared and these were added to the PCL at a ratio of 3 and 5% by weight of nanocelulose. Samples were studied by mechanical and thermomechanical testing. The tensile test showed that the presence of nanocelulose caused a small increase in tensile strength. From the impact resistance test was observed that the presence of this property nanolínter reduced. The results showed that the HDT nanocelulose added to PCL resulted in a significant increase in this property compared to pure polymer.

**Keywords:** Poly ( $\epsilon$ -caprolactone); nanolínter; composites.

### 1. Introdução

O desenvolvimento de matérias-primas provenientes de fontes renováveis tem sido foco de interesse em muitos trabalhos, devido ao seu grande potencial na substituição de materiais tradicionais. O uso dessas matérias-primas pode ser visto como uma prática econômica; porém, o mais importante é a tendência de reduzir a utilização de produtos de difícil decomposição [1-3].

A utilização de materiais poliméricos biodegradáveis surge como uma alternativa para desenvolvimento desses novos produtos, visto que, os polímeros biodegradáveis são compostos que, sob a ação de microrganismos (fungos e

bactérias) ou mesmo agentes físicos (luz, calor ou condições ambientes) são degradados a compostos de baixa massa molar e que são atóxicos ao meio ambiente [4,5].

A poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático sintético com propriedades semelhantes a polímeros à base de petróleo e facilmente biodegradável. A PCL é um polímero semicristalino, de caráter hidrofóbico, atóxico, que possui capacidade de formar blendas e copolímeros compatíveis com uma vasta gama de outros polímeros, tem sido utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas, processabilidade e permeabilidade dos materiais, expandindo as suas aplicações [6-7].

\*Email: elieberbarros@hotmail.com (E. B. Bezerra)

Por definição, a fibra resultante do processo de descaroçamento do capulho do algodão, que possuem aproximadamente 3 a 12 mm de comprimento, chama-se línter de algodão [8]. As fibras de línter são uma fonte celulósica de alta qualidade, possuindo uma reatividade maior que as fibras normais de algodão, por apresentarem melhor acessibilidade aos reagentes à sua celulose, devido à arquitetura oca, quebradiça e porosa da fibra [8-9]. As estruturas obtidas através da degradação parcial da celulose são denominadas como: “nanowhiskers” de celulose, cristaltos de celulose, cristais de celulose, celulose nanocristalina, nanocristais, monocristais e microcristais de celulose [10].

O desenvolvimento de compósitos poliméricos à base de nanocarga está rapidamente emergindo como uma alternativa na busca desses novos materiais. A nanotecnologia é, sem dúvida, uma das áreas de maior interesse científico recentemente. São inúmeros os materiais obtidos nesta área e suas aplicações abrangem diferentes setores como as indústrias médica e farmacêutica, de embalagens e agrícola. Como exemplos de nanoreforços muito utilizados estão os silicatos, as argilas e, mais recentemente, os nanocristais de celulose (NCCs). Estes últimos apresentam relativa vantagem frente aos primeiros, uma vez que são obtidos de fontes renováveis, em grande parte fibras vegetais, e por apresentarem um caráter biodegradável, algo desejável para os materiais projetados recentemente [11-13].

No geral as vantagens da presença do reforço das nanopartículas em compósitos incluem: redução de peso, melhoria das propriedades mecânicas, melhor transferência de stress, redução da quantidade de reforço/carga, redução de peso das peças produzidas, melhor estabilidade dimensional e outras propriedades específicas, através da incorporação de aditivos e/ou agentes de processos. Como desvantagens, podem ser citadas a baixa temperatura de processamento ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) e a falta de uniformidade de suas propriedades, dependendo da origem e sazonalidade [13,14].

O objetivo deste trabalho é produzir sistemas poliméricos utilizando um polímero biodegradável, poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), como matriz e uma carga obtida a partir do subproduto da cultura algodoeira (nanocelulose e/ou nanolínter). Os compósitos poliméricos obtidos a partir da matriz PCL e do nanolínter, foram caracterizadas através de suas propriedades mecânicas (tração e impacto) e termomecânicas (HDT).

## 2. Materiais e Métodos

### Materiais Utilizados

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) – PCL de nome comercial CAPA 6500<sup>®</sup>, Mn = 50000, IF = 7g/10min ( $160^\circ\text{C}/2,16$  kg).

- Nanolínter de algodão, produzido e cedido pela Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza/Ceará.

### Preparação dos Concentrados Poliméricos e Compósitos

Os concentrados poliméricos de PCL, com nanolínter de algodão foram preparados pelo método de intercalação por fusão, usando um misturador cinético (Homogeneizador Termocinético), modelo MH-50H da marca MH equipamentos.

Inicialmente, foram preparados concentrados de PCL/Nanolínter na proporção de 95/5.

Após a conclusão do procedimento, o material foi moído no moinho de facas, e posteriormente adicionado à matriz de polímero em quantidades necessárias para atingir a concentração nominal de 3 e 5% em peso de nanolínter. Para esta etapa, foi utilizada uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, ZSK-18 da Coperion, em condições pré-determinadas. O material resultante foi granulado logo após sua extrusão e seco em estufa sob vácuo a  $40^\circ\text{C}$  por 24h.

### Moldagem dos Corpos de Prova

Após todo o material ter sido extrusado e granulado, ele foi submetido ao processo de moldagem por injeção. Foi utilizada uma injetora da Fluidmec, modelo H 30/40. Os corpos de prova foram confeccionados para os ensaios de resistência à tração, impacto e de temperatura de deflexão térmica (HDT), segundo as normas ASTM D638 e D648.

### Caracterizações

#### Ensaio Mecânico de Tração

Foram realizados ensaios de tração de acordo com a norma ASTM D 638 para determinar as propriedades mecânicas dos corpos de prova: módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento até a ruptura. Os ensaios foram realizados em um equipamento universal EMIC modelo DL10000 usando uma célula de carga de 200 kgf a velocidade de deformação de 50mm/min, operando em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova para cada composição.

#### Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento do tipo Resil 5,5 da Ceast e pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D 256, em temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova.

#### Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT/N 6921.000, com uma tensão de 455 kPa, taxa de aquecimento de 120 °C/h (método A). A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de cinco amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica, com seu respectivo desvio-padrão, reportado

### 3. Resultados e Discussão

Compósitos de PCL com 3 e 5% de subproduto da cultura algodoeira, nanolínter de algodão, foram obtidos e as propriedades mecânicas e termomecânicas avaliadas. Normalmente, os sistemas são produzidos por “casting” e, neste trabalho, surgiu o desafio de utilizar o processo de extrusão.

A Tabela 1 apresenta os resultados das propriedades mecânica e termomecânicas obtidas do ensaio da PCL e dos compósitos PCL/Nano com 3 e 5%.

A partir dos dados obtidos (Tabela 1), é possível dizer que a PCL é um polímero dúctil, capaz de sofrer grandes deformações e possui um valor baixo de módulo de elasticidade, o que impede sua utilização para qualquer aplicação onde uma grande rigidez seja requerida [15-17].

A incorporação do nanolínter de algodão sem qualquer tratamento ou adição de agente de acoplamento resultou em pequenas alterações nas propriedades mecânicas dos compósitos em relação ao polímero puro [17-19].

Na Tabela 1, observa-se que o módulo de elasticidade teve um pequeno aumento em relação à PCL pura para ambas as composições estudadas, sendo esse efeito mais pronunciado para o percentual de 5% de nanocelulose.

Tabela 1. Ensaio Mecânico (Tração e Impacto) e Termomecânico (HDT)

Material	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência ao Impacto (J/m)	HDT (°C)
PCL (Pura)	228,6±21,3	418,5±34,7	239,0±9,9	41,5±1,9
PCL/Nano (3%)	230,8±10,5	421,8±36,2	106,7±7,6	52,6±2,1
PCL/Nano (5%)	237,5±12,2	432,6±21,3	97,6±8,3	53,2±0,8

Para o alongamento na ruptura nota-se que as duas composições, 3 e 5%, apresentaram um sensível acréscimo neste alongamento, sendo um aumento mais pronunciado para a composição formada por 5%.

Na Tabela 1, observa-se que polímero puro apresenta valor de resistência ao impacto superior aos dos compósitos com nanolínter de algodão. Este comportamento se deve ao aumento da rigidez do composto, aumentando a fragilidade do material e, conseqüentemente, diminuindo a resistência.

Como já era esperado, dada à natureza hidrofílica dos nanocristais e o caráter hidrofóbico da PCL, os compósitos obtidos com nanocristais não mostram boas propriedades mecânicas. Além disso, à maior tendência de agregação das nanofibras, faz com que a tensão não seja distribuída igualmente para as partículas de nanocelulose, gerando pontos de concentração de tensões, diminuindo a resistência mecânica do material [20-22].

Outro fator importante em relação ao desempenho dos compósitos pode ser atribuído a forma de processamento dessas partículas, onde o mesmo pode resultar em baixa contribuição como reforço mecânico. Além disso, a má distribuição da nanocarga durante o processamento pode influenciar diretamente as propriedades mecânicas, visto que, os pontos críticos para obter reforço em compósitos com

nanocelulose são a dispersão, as condições de processamento e a adição de um agente compatibilizante [17,23-26].

Para os resultados de HDT, levando-se em consideração as temperaturas de deflexão das composições formadas pela nanocelulose, nota-se que para essas formulações o aumento da temperatura de deflexão foi de aproximadamente 11,5°C.

Para os sistemas PCL/Nano este aumento na HDT (Tabela 1), está provavelmente relacionado à melhor estabilidade térmica desse material após o tratamento químico (hidrólise ácida e liofilização), conseqüentemente o re-arranjo das cadeias de celulose e remoção dos domínios amorfos (lignina e hemicelulose), promoveu uma melhor estabilidade térmica ao nanolínter e, portanto para o sistema PCL/Nano [13,27,28].

### 4. Conclusões

A realização deste trabalho teve como objetivo o estudo das propriedades mecânicas e termomecânicas da PCL e dos sistemas de PCL/Nanolínter (3 e 5%). Com o referido estudo, obtiveram-se as seguintes conclusões:

- As composições de PCL/Nano, com diferentes teores de carga (3 e 5%), foram obtidas por meio do processo de extrusão.

- Os resultados do ensaio de tração evidenciaram que a PCL é um polímero dúctil e que a presença da nanocelulose promoveu um pequeno aumento no valor do módulo e no alongamento à ruptura.
- O ensaio de resistência ao impacto ilustrou que a presença do nanolínter reduziu a resistência ao impacto dos compósitos.
- Por meio dos resultados de HDT foi observado que a nanocarga adicionada no compósito, ocasionou um aumento na deflexão térmica, em relação à matriz polimérica pura.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa Algodão (Campina Grande/Paraíba/Brasil), a Embrapa Agroindústria Tropical (Fortaleza/Ceará/Brasil), o Labmat (Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCG) e MCTI/CNPq e a CAPES, pelo apoio financeiro.

### Referências

- [1] Baillie, C. Green Composites. Cambridge: Woodhead Publishing; 2004.
- [2] Araujo, J. R., Mano, B., Teixeira, G. M., Spinace, M. A. S., De Paoli, M. A. Biomicrofibrillar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fibers: mechanical, interfacial and morphological properties. *Composites Science and Technology*, 70 (11), 1637-1644, 2010.
- [3] Santos, P. A., Spinacé, M. A. S., Feroselli, K. K. G., De Paoli, M. A. Efeito da forma de processamento e do tratamento da fibra de curauá nas propriedades de compósitos com poliamida-6. *Polímeros*, 19 (1), 31-39, 2009.
- [4] Karlsson, S., Albertsson, A. C. Biodegradable polymers and environmental interaction. *Polymer Engineering and Science*, 38 (8), 1251-1253, 1998.
- [5] Leite, M. C. A. M., Furtado, C. R. G., Couto, L. O., Oliveira, F. L. O., Correia, T. R. Avaliação da biodegradação de compósitos de poli( $\epsilon$ -caprolactona)/fibra de coco verde. *Polímeros*, 20 (5), 339-344, 2010.
- [6] Chiellini, E., Solaro, R. Biodegradable polymeric materials. *Advanced Materials*, 8 (4), 305-313, 1996.
- [7] Rudnick, E. *Compostable Polymer Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [8] Shi, N., Shannon, T.G., Pelky, E. Novel use of waste keratin and cotton linter fibers for prototype tissue papers and their evaluation. *Bio Resources*, 5 (3), 1425-1435, 2010.
- [9] Zhao, H., Kwak, J. H., Zhang, C., Brown, H. M., Arey, B. W., Holladay, J. E. Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis. *Carbohydrate Polymers*, 68 (2), 235-241, 2007.
- [10] Rosa, S. M. L. Isolamentos de nanocristais de celulose de resíduos agrícolas e emprego em nanocompósitos de polipropileno. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [11] Habibi, Y., Lucia, L. A., Rojas, O. J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110 (6), 3479-500, 2010.
- [12] Paula, E. L. Preparação, Caracterização e degradação de nanobiocompósitos poliméricos envolvendo polilactídeos e nanocristais de celulose. Tese (Doutorado em Ciência e Química). Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- [13] Borsoi, C., Scienza, L. C., Zattera, A. J., Angrizani, C. C. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. *Polímeros*, 21 (4), 271-279, 2011.
- [14] Leao, A. L., Sartor, S., Caraschi, J. Natural fibers based composites technical and social issues. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 448, 161-177, 2006.
- [15] Avella M., La Rota, G., Martuscelli, E., Raimo, M., Sadocco, P., Elegir, G., Riva, R. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fiber composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behavior. *Journal of Materials Science*, 35, 829-836, 2000.
- [16] Freitas Junior, N. F. Estudo das propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [17] Ronqui, C. L., Jesus, R. C., Mei, L. H. I. Estudo para estabelecimento das melhores condições de processamento do PHB e de suas blendas com fibras naturais à base de sisal. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica; 2005; Campinas: COBEQ-IC; 2005.
- [18] Vertuccio, L., Gorrasi, G., Sorrentino, A., Vittoria, V. Nano clay reinforced PCL/starch blends obtained by high energy ball milling. *Carbohydrate Polymers*, 75, 172-179, 2009.
- [19] Croisier, F., Duwez, A. S., Jérôme, C., Léonard, A. F., Van Der Werf, K. O., Dijkstra, P. J., Bennink, M. L. Mechanical testing of electrospun PCL fibers. *Acta Biomaterialia*, 8, 218-224, 2012.
- [20] Moreira, F. K. V. Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade

- Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [21] Cho, M. J., Park, B. D. Tensile and thermal properties of nanocellulose-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 36-40, 2011.
- [22] Khan, A., Khan, R. A., Salmieri, S., Tien, C. L., Riedl, B., Bouchard, J., Chauve, G., Tan, V., Kamal, M. R., Lacroix, M. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 90, 1601-1608, 2012.
- [23] Tita, S. P. S., Paiva, J. M. F., Frollini, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos: matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. *Polímeros*, 12 (4), 228-239, 2002.
- [24] Ismail, H., Shuhelmy, S., Edyham, M. R. The effects of a silane coupling agent on curing characteristics and mechanical properties of bamboo fibre filled natural rubber composites. *European Polymer Journal*, 38, 37-47, 2002.
- [25] Alexandre, M. E. O., Ladchumananandasivam, R., Teixeira, I. P., Alves, R. F. Compósitos poliméricos reforçados com a fibra da folha do abacaxizeiro. IV Congresso de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica; 2009, Belém-PA: CONNEPI; 2009.
- [26] Arrakhiz, F. Z., El Achaby, M., Malha, M., Bensalah, M. O., Fassi-Fehri, O., Bouhfid, R.; Benmoussa, K., Qaiss, A. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: doum/low density polyethylene. *Materials and Design*, 43, 200-205, 2013.
- [27] Adel, A. M., El-Wahab, Z. H. A., Ibrahim, A. A., Al-Shemy, M. T. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part I: acid catalyzed hydrolysis. *Bioresource Technology*, 101,4446-4455, 2010.
- [28] Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37, 93- 99, 2012.