Projeto para o Programa PIBIC/CNPEM

NANOCOMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS CONTENDO LIGNINA E CELULOSE NANOESTRUTURADA: UMA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ATIVAS E BIODEGRADÁVEIS

Pesquisador Responsável: Dr. Marcos Vinicius Lorevice
Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)

INTRODUÇÃO E ESTADO DA ARTE

Apesar da sua enorme utilidade e vasta gama de aplicações dos polímeros termoplásticos tradicionais derivados do petróleo, o seu uso rápido e seu inapropriado descarte, além da baixa degradabilidade[1] e produção de microplásticos[2],têm encorajado a busca por materiais ecossustentáveis e de fontes renováveis.[3] Nessa mesma agenda sustentável, a transição de uma economia linear para circular demanda a compreensão do ciclo de vida desses novos materiais.[4]

Dentre os polímeros termoplásticos biodegradáveis, o poli(butileno adipato-*co*-tereftalato) (PBAT) destaca-se pela sua biodegradabilidade, alta elongação na ruptura, excelente flexibilidade e processabilidade comparável ao polipropileno (PP), o que o torna um excelente candidato para aplicações na agricultura e na indústria de embalagens.[5] Contudo, o seu alto custo de produção, baixa tempo de vida, e propriedade de barreira ainda são fatores que limitam suas aplicações.[6,7] Além disso, desafios relacionados à dispersão de agentes de reforço e compatibilidade matriz/reforço ainda são desafios a serem alcançados.[5]

Nesse cenário, a adição de agentes de reforço provenientes da biomassa como nanocelulose[6,8] e lignina[7,9] têm se mostrados estratégias eficientes na obtenção de nanocompósitos com propriedades comparáveis ou superiores aos plásticos convencionais, e que podem ainda incorporar ainda propriedades ativas como antioxidantes e proteção UV.[9–11]Todavia, dada a hidrofilicidade inerente da nanocelulose, a compatibilidade entre matriz/reforço ainda é baixa[5], a qual vêm sendo superada com a modificação química da nanocelulose por rotas muitas vezes não verdes. Esse fator limitante tem sido contornado com a utilizando lignina contendo nanofibrilas de celulose (LCNF), que promovem maior compatibilidade matriz/reforço.[12,13] Essas LCNF são obtidas por processo alcalino seguido de fibrilação mecânica. Sua produção e uso em nanocompósitos se mostra uma abordagem promissora, pois o processo de refinamento da biomassa é reduzido, sem detrimento do ganho de propriedade do nanocompósito obtido. Entretanto, até o momento, pouco se tem abordado sobre a obtenção desses nanocompósitos por meio de rotas termoplásticas combinadas (extrusão dupla-rosca e prensagem a quente), um modo de processamento de polímeros amplamente aplicado na indústria de termoplásticos. Bem

como a optimização formulações (matriz/reforço) e seu efeito nas propriedades ativas e na biodegradação desses materiais. Diante do exposto, visa-se explorar a obtenção de nanocompósitos baseados em polímeros termoplásticos incorporados com LCNF, investigando a processabilidade da dispersão sólida, a compatibilidade matriz/reforço, suas propriedades ativas e biodegradáveis.

OBJETIVOS

Propõem-se com esta proposta desenvolver novos nanocompósitos biodegradáveis com propriedades ativas por rotas termoplásticas escalonáveis, compostos por matrizes poliméricas termoplásticas biodegradáveis e reforçados com LCNF, sendo aplicáveis para o setor de embalagens e agricultura.

Objetivos Específicos:

- Obter, a partir do bagaço da cana-de-açúcar, LCNF pelo método Organossolv e fibrilação por moinho Masuko®;
- Caracterizar a LCNF quanto a composição, morfologia e razão de aspecto;
- Produzir nanocompósitos contendo LCNF e matrizes termoplásticas PBAT por meio de extrusão de dupla-rosca e prensagem a quente;
- Caracterizar esses nanocompósitos quanto a sua composição química, transparência, morfologia, e suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira;
- Avaliar as propriedades antioxidantes, de proteção UV e de biodegradação dos nanocompósitos.

METODOLOGIA

A proposta está construída em duas etapas. A primeira consistirá na obtenção das LCNF e dispersão dessas nanoestruturas em matrizes de polímeros termoplásticos de PBAT. Parâmetros como razão LCNF/polímero (1-40%) e adição de plastificantes serão estudadas. As melhores formulações com maior coesão e homogeneidade, propriedades mecânicas, e de barreira comparáveis aos polímeros convencionais (PP e PE), serão investigadas com relação as suas propriedades ativas (antioxidantes e proteção-UV) e a biodegradabilidade.

A obtenção da LCNF será adaptada do processo alcalino descrito por Nair *et al.*[12]e Zhang *et al.*[13] De forma breve, o bagaço de cana-de-açúcar secas que consiste na extração em meio alcalino (NaOH, 1.0 m/m %, a 90 °C por 2h) e posterior fibrilação utilizando moinho Masuko (MKCA6-5J, Masuko Sangyo Co., Ltd., Japão) por 1500 rpm ciclos que irão variar de 1 a 20 passagens. As LCNF serão caracterizadas quanto a sua morfologia (AFM), composição química (FT-IR) e estrutura cristalina (DRX).

Os nanocompósitos serão produzidos por extrusão[11,14] em uma mini-extrusora dupla-rosca co-rotante interpenetrante (modelo DR.16:40.AX, AX Plásticos, Brasil) com jogo de roscas seccionadas (16 mm e L/D 40) trabalhando com temperaturas de 140–150–150–160–160–170,170 °C e com rotação variando de 25-230 rpm, e secos

em estufa a vácuo por 24h a 50 °C. Os filmes serão obtidos por prensagem a quente (120°C por 5min) de acordo com o método descrito por Francisco *et al.* [6] A morfologia dos nanocompósitos será avaliada por microscopias eletrônica de varredura (MEV) e microtomografia computadorizada de raio-X (µCT), de modo a se explorar a compatibilidade da matriz polimérica e as nanoestruturas. Composição química e propriedades óticas (transparência), atributos mecânicos, propriedades térmicas e de barreira serão investigadas, respectivamente, por espectroscopia FT-IR e UV, ensaio uniaxial de tração, termogravimétrica e calorimetria diferencial exploratória, e permeabilidade a vapor de água.[15] Tais caracterizações serão correlacionadas aos parâmetros experimentais do sistema como tamanho das fibras de LCNF e formulações (% LCNF na matriz polimérica).

As propriedades ativas (antioxidante e proteção UV) e de biodegradação serão avaliadas para as melhores condições obtidas. A atividade antioxidante será baseada no método utilizado por Tongnuanchan *et al.*[16], que consiste no preparo de um extrato metanólico dos nanocompósitos e analisada da absorbância (525 nm) após a reação com o radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH). A proteção UV, ou teste de resistência à raios UV, será avaliada segundo método proposto por Xing *et al.*[11], o qual expõe os nanocompósitos por 50 h a uma fonte de luz (lâmpada xenônio, 400 Wm^{-2}). Os ensaios de biodegradação serão realizados junto ao grupo de Nanotoxicologia do LNNano, adaptado do protocolo proposto por Gonçalves, Strauss e Martinez.[17]

REFERÊNCIAS

[1] K. K. Bejagam, J. Lalonde, C. N. Iverson, B. L. Marrone, G. Pilania, *J Phys Chem B* **2022**, *126*, 934.
[2] M. C. Rillig, S. W. Kim, T.-Y. Kim, W. R. Waldman, *Environ Sci Technol* **2021**, *55*, 2717.
[3] K. Ghosh, B. H. Jones, *ACS Sustain Chem Eng* **2021**, *9*, 6170.
[4] R. Banerjee, S. S. Ray, *Macromol Mater Eng* **2022**, *307*, 2100794.
[5] F. V. Ferreira, L. S. Cividanes, R. F. Gouveia, L. M. F. Lona, *Polym Eng Sci* **2019**, *59*, E7.
[6] A. B. F. D. P. Francisco, M. V. Lorevice, P. I. C. Claro, R. F. Gouveia, *Ind Crops Prod* **2022**, *177*, 114459.
[7] W. Li, J. Huang, W. Liu, X. Qiu, H. Lou, L. Zheng, *J Appl Polym Sci* **2022**, DOI 10.1002/app.52476.
[8] R. F. S. Barbosa, A. G. Souza, D. S. Rosa, *Polym Compos* **2020**, *41*, 2841.
[9] L. Botta, V. Titone, R. Teresi, M. C. Scarlata, G. Lo Re, F. P. La Mantia, F. Lopresti, *Int J Biol Macromol* **2022**, *217*, 161.
[10] W. Li, J. Huang, W. Liu, X. Qiu, H. Lou, L. Zheng, *J Appl Polym Sci* **2022**, *139*, DOI 10.1002/app.52476.
[11] Q. Xing, D. Ruch, P. Dubois, L. Wu, W.-J. Wang, *ACS Sustain Chem Eng* **2017**, *5*, 10342.
[12] S. S. Nair, H. Chen, Y. Peng, Y. Huang, N. Yan, *ACS Sustain Chem Eng* **2018**, *6*, 10058.
[13] C. Zhang, S. S. Nair, H. Chen, N. Yan, R. Farnood, F. Li, *Carbohydr Polym* **2020**, *230*, 115626.
[14] W. Li, J. Huang, W. Liu, X. Qiu, H. Lou, L. Zheng, *J Appl Polym Sci* **2022**, *139*, DOI 10.1002/app.52476.
[15] M. V. Lorevice, C. G. Otoni, M. R. de Moura, L. H. C. Mattoso, *Food Hydrocoll* **2016**, *52*, 732.
[16] P. Tongnuanchan, S. Benjakul, T. Prodpran, *Food Chem* **2012**, *134*, 1571.
[17] S. P. C. Gonçalves, M. Strauss, D. S. T. Martinez, *Environ Sci Technol* **2018**, *52*, 13845.