

# INCORPORAÇÃO DE FIBROINA DA SEDA EM SISTEMAS DE BLENDA À BASE DE POLIAMIDA 6, REFORÇADAS COM NANOTUBO DE CARBONO (MWNT) PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS DE ENGENHARIA.

Paulo Rodrigo Stival Bittencourt <sup>2</sup>

Luciano Moura de Souza <sup>1</sup>

Fernando Reinoldo Scremin <sup>3</sup>

Natália Zanutelli <sup>4</sup>

## Valoração e Economia ambiental

### RESUMO

A fibroina da seda é um biopolímero natural proveniente do *Bombyx mori*, que possui excelente estabilidade térmica e resistência mecânica. Parte deste biopolímero é rejeitada no processo industrial, logo uma proposta de utilização destes rejeitos baseia-se na incorporação desses em sistemas de blendas como forma de reaproveitamento e valorização deste resíduo. Entre os componentes para incorporação da fibroina da seda em sistemas de blendas, destaca-se a poliamida 6 e o NTC, ambos com excelente estabilidade térmica e mecânica, sendo que o NTC neste trabalho teve função de suportar os polímeros na superfície de sua estrutura, formando um compósito. Assim, propôs a mistura desses componentes, por meio de *casting*, cujo solvente utilizado foi o ácido fórmico e posteriormente submetidos a avaliações de suas propriedades físico – químicas por Espectroscopia no Infravermelho, termogravimetria, ensaios de tração mecânica e difração de Raio X. Os resultados apresentam melhora na estabilidade térmica dos filmes com a presença de fibroina em determinado teor de NTC, tendo atingido um módulo de elasticidade de 49,1 GPa com 0,050g em massa no composto, demonstrando que estes compósitos são excelentes materiais para uso na engenharia com grande potencial de aplicação nesta área.

**Palavras-chave:** Fibroina da Seda; MWNT; Poliamida 6; Blendas.

### INTRODUÇÃO

O uso dos recursos naturais de forma não controlada tem levado as indústrias a buscar formas de produção menos nocivas ao meio ambiente, seja no processo produtivo ou na utilização de matérias primas.

Algumas indústrias perdem parte da matéria prima na etapa de produção por não possuir qualidade necessária para o que se almeja, entre elas destaca-se a indústria de produção de fios de seda que gera cerca de 10% de resíduos em todo processo produtivo de acordo com Bratac (2018), um número expressivo ao comparar com a produção de seda no Brasil que, em 2016

---

<sup>1</sup>Aluno do Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira, luciano-patagonia@hotmail.com.

<sup>2</sup>Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival Bittencourt, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira Departamento Acadêmico de Química, paulob@utfpr.edu.br.

<sup>3</sup>Prof. Dr. Fernando Reinoldo Scremin, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira Departamento Acadêmico de Química, fernandoscremin@utfpr.edu.br.

<sup>4</sup>Aluna do Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira, natalia.zanutelli@hotmail.com.

chegou a 2217 toneladas (OLIVEIRA et al., 2016).

Uma forma de minimizar esse problema é pensar em um novo destino aos resíduos como o reaproveitamento no processo produtivo ou incorporação em outros materiais, a fim de reduzir desperdícios na fonte geradora e diminuir o consumo energético para produção de novos produtos a partir da matéria prima rejeitada.

Os casulos do bicho da seda (*Bombyx mori*) defeituosos denominados “residuais” podem ser reaproveitados, pois são materiais com excelentes propriedades e seu uso em sistemas de blendas traz grandes vantagens devido à sua boa compatibilidade biológica e biodegradabilidade.

Atualmente a indústria investe em pesquisas com blendas em busca de propriedades específicas, como as Poliamidas, que possui grande aplicabilidade comercial por possuir excelentes propriedades e o nanotubo de carbono multicamadas – MWNT (NTC), que possuem ótimas propriedades térmicas, elétricas, ópticas e mecânicas formando compostos que melhora o desempenho do material desejado.

Assim este trabalho procurou avaliar o comportamento da mistura de poliamida 6 (PA6) com a fibroina da seda (FS), provenientes de casulos defeituosos como forma de reaproveitamento de resíduos, utilizando um material rejeitado pela indústria e NTC, em determinadas proporções, buscando a confecção de um sistema de blenda com boa performance para aplicação na engenharia.

## **METODOLOGIA**

Os casulos de seda foram cortados em pedaços e imersos em água destilada na proporção 4:1000 (m/v), e aquecidos a 120°C por 1 hora em autoclave para remover sericina. Posteriormente foram submetidos a secagem em estufa a 60 °C durante 7 h. Para a preparação da mistura FS/PA6/NTC, a seda foi solubilizada em ácido fórmico (AF), sendo (12g FS/600 mL<sup>-1</sup> AF) em chapa de aquecimento por 3 horas a 65 °C. PA6 foi solubilizado em AF a 60 °C por uma hora, em uma solução contendo (6g PA6/ 300 mL<sup>-1</sup> AF). Os NTCs foram preparados em solução de 1% em AF.

As soluções de FS, PA6 e NTC foram misturadas em proporções de 40/60, 50/50 e 60/40 em volume de cada material. Esses filmes de FS/PA6/NTC foram obtidos pelo processo de *casting*, ou seja, espalhadas em placas de teflon e secas em chapa de aquecimento por aproximadamente 40 minutos, posteriormente concluiu-se a secagem em estufa por 4 horas.

A avaliação dos filmes para sua caracterização foi obtida por análise de Espectroscopia

no Infravermelho (FTIR) usando um espectrômetro PerkinElmer modelo Frontier, no modo de Refletância total atenuada (ATR, do inglês Attenuated Total Reflectance) realizada com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  na região entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . Por Termogravimetria (TG) as curvas foram obtidas com um equipamento STA6000 da PerkinElmer em atmosfera inerte de Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), fluxo de gás a  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , temperatura de operação entre  $70^\circ\text{C}$  a  $650^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento em  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . No mesmo aparelho foram obtidas as curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) com atmosfera inerte de Nitrogênio, fluxo de gás a  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , com faixa de temperatura de operação entre  $50^\circ\text{C}$  a  $450^\circ\text{C}$ , com razão de aquecimento em  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Para os ensaios mecânicos os filmes foram obtidos utilizando-se de um Texturômetro modelo TA.HD – plus – Stable micro systems, em que os filmes foram recortados em tamanho padrão de  $1\text{ cm} \times 4\text{ cm}$  de cada amostra e avaliados com os seguintes parâmetros: Célula de Carga de  $5\text{ kg}$ ; Velocidade de  $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ; temperatura de ensaio a  $25^\circ\text{C}$ , com os grampos dispostos a  $2,5\text{ cm}$  entre ambos. Para a análise por difração de Raio X, os filmes foram analisados num difratômetro Empyrean, modelo DRX 7000 com as seguintes parâmetros: Radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5405980\text{ \AA}$ ); tensão  $40\text{ kV}$ ; Corrente  $40\text{ mA}$ ; faixa angular de varredura ( $2\theta$ )  $8.00\text{--}39.99^\circ$ ; Passo angular ( $2\theta$ )  $0,01^\circ$ ; Tempo de varredura total  $58,39\text{ min}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se por FTIR figura I-a, um estiramento  $\text{C}=\text{O}$  em  $1620\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a amida I, uma deformação  $\text{N-H}$  em  $1510\text{ cm}^{-1}$  correspondendo a amida II e um estiramento  $\text{C-N}$  em  $1228\text{ cm}^{-1}$  em FAF e FIN. A diferença encontra-se somente em  $1148\text{ cm}^{-1}$  e em  $1700\text{ cm}^{-1}$  em FAF, relativo a interação da FS com o AF, sendo que estas interações corroboram com os resultados de Freddi G. et al. (1999). De modo geral observa-se pelos espectros de FTIR, que não houve mudança química significativa, com a mistura houve apenas mudança física na conformação da folha- $\beta$  da FS no sistema.

Ao analisarmos as curvas de TG da figura I-b, onde são comparados o comportamento térmico entre a FIN, PA6 e PA6/FS com teores de NTC, observa-se que FIN se degrada acima de  $200^\circ\text{C}$  e a massa residual é maior comparada a PA6. Para PA6/FS com diferentes teores de NTC observa-se duas fases de perda de massa entre  $100^\circ\text{C}$  que corresponde a perda de umidade e outra entre  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  associados à quebra de resíduos de aminoácidos, bem como a divisão de ligações peptídicas da FS que concordam com Baimark et al. (2010).

Para a PA6 observa-se três estágios de perda de massa iniciado em 165°C, o segundo em 371°C e completa em 472°C com a decomposição.

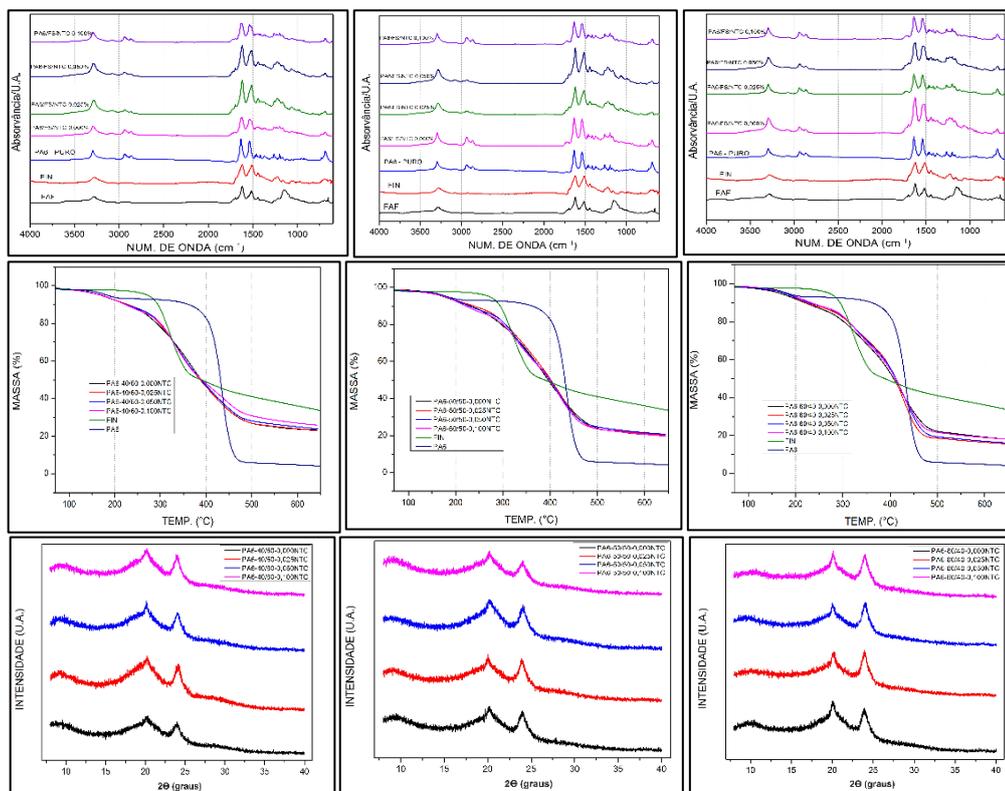


Figura I - Misturas de PA6/FS-40/60%, 50/50% e 60/40% com diferentes concentrações de NTC. a) Espectro FTIR; b) Curvas termogravimétrica; c) Curvas de Difração de raio X.

Para a adição de NTC no composto observa-se que as composições em diferentes concentrações de NTC têm a temperatura de degradação inicial similar e a massa residual aumenta de forma discreta. Isso pode estar relacionado a uma boa interação do NTC com a FS em PA6 evidenciando que os compósitos com NTC tornaram-se termicamente mais estáveis em comparação com a FIN, devido à estabilidade térmica da FS e a natureza inorgânica das partículas de NTC e corroboram com os dados obtidos nos estudos de Naskar et al. (2017).

Investigando as mudanças das estruturas cristalinas nos compostos PA/FS/NTC por Difração de raio X, observa-se um pequeno aumento na intensidade dos picos, indicando não haver diferenças significativas em relação as blendas sem NTC e com adição de NTC, o que sugere a não ocorrência de reação química entre a FS e NTC, de acordo com a figura I-c.

Os ensaio de tração tabela I-a revelam que os compostos com a adição de 0,025g e 0,050g de NTC aumentaram o módulo de elasticidade para PA6/FS/NTC em comparação a PA6/FS puro, demonstrando ser uma proporção favorável até 0,050g de NTC, aumentando o módulo de Young. No entanto, em teor de 0,100g de NTC observa-se uma diminuição no módulo. Por DSC tabela I-b, nota-se a decomposição térmica da PA6 no composto ocorre a

temperaturas mais baixas quando o teor de FS é maior, concorrendo com os resultados e observações no experimento de Ko et al. (2010), para PA6/FS observa-se que a mudança de temperatura de fusão da PA6, pode estar relacionado ao fato de uma interação molecular entre PA6/FS durante o processo de decomposição, ou seja a FS antecipa a decomposição da PA6.

Tabela I – Compostos PA6/FS com adição de NTC. a) Propriedades de tração b) Parâmetros de fusão de DSC

Comp. (g)	Módulo de Young (GPa)			Comp. (g)	Proporção FS/PA%		
	40:60	50:50	60:40		Temperatura de Fusão °C		
PA6				PA6			
0,000 NTC	38,9 ± 2,4	37,5 ± 2,0	30,0 ± 3,3	0,000 NTC	211,96	213,89	214,07
0,025 NTC	49,1 ± 3,7	46,8 ± 3,7	38,1 ± 1,7	0,025 NTC	213,32	215,41	215,00
0,050 NTC	42,3 ± 2,2	41,7 ± 1,1	41,0 ± 3,8	0,050 NTC	214,92	213,87	215,60
0,100 NTC	41,8 ± 2,1	35,5 ± 3,4	33,0 ± 3,1	0,100 NTC	210,57	212,71	213,27
Comp. (g)	Resistência a tração (MPa)						
	40:60	50:50	60:40				
PA6							
0,000 NTC	4,7 ± 0,2	4,0 ± 0,3	5,3 ± 0,7				
0,025 NTC	2,5 ± 1,1	4,2 ± 0,4	4,4 ± 0,7				
0,050 NTC	2,9 ± 1,1	3,5 ± 1,6	3,2 ± 0,8				
0,100 NTC	3,3 ± 0,6	2,4 ± 0,2	3,3 ± 0,9				

## CONCLUSÕES

Os resultados dos testes com os filmes compostos por FS/PA6/NTC apresentaram bons candidatos em sistemas de blendas com um maior módulo de Young e um bom desempenho mecânico.

O uso da FS na blenda demonstram ser um bom material para incorporação no sistema e reutilização e valorização deste resíduo. A incorporação do NTC na blenda apresentou-se favorável como agente de reforço e juntamente com a FS demonstram ser uma opção para um material termicamente e mecanicamente estáveis para utilização na engenharia para diversas aplicações.

## REFERÊNCIAS

BAIMARK, Y.; SRISA-ARD, M.; SRIHANAM, P. Morphology and thermal stability of silk fibroin/ starch blended microparticles. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 12, p. 781–789, 2010.

BRATAC. E-mail [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <vendas@bratac.com.br> em 06 fevereiro. , 2018.

FREDDI G.; PESSINA G.; TSUKADA M. Swelling and dissolution of silk fibroin (Bombyx mori) in N-methylmorpholine N-oxide. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 24, p. 251, 1999.

KO, J. S.; LEE, K. H.; BAE, D. G.; UM, I. C. Miscibility, structural characteristics, and thermal behavior of wet spun regenerated silk fibroin/nylon 6 blend filaments. **Fibers and Polymers**, v. 11, n. 1, p. 14–20, 2010.

NASKAR, D.; BHATTACHARJEE, P.; GHOSH, A. K.; MANDAL, M.; KUNDU, S. C. Carbon Nanofiber Reinforced Nonmulberry Silk Protein Fibroin Nanobiocomposite for Tissue Engineering Applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 23, p. 19356–19370, 2017.

OLIVEIRA, R. A.; SANTOS, J. A.; BOROVIECZ, S. Análise do custo de produção e do processo produtivo da sericultura: um estudo de caso no Paraná / Cost analysis of production and the production process of sericulture: a case study in Paraná. **Redes**, v. 22, n. 1, p. 528, 2016.