CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA, MECÂNICA E MORFOLÓGICA DE COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEIS DE PLA-CELULOSE

Elise Lauer Sanson (PIBIC/CNPq/UEPG), Kairin C. Ribeiro e Benjamim de Melo Carvalho (Orientador), e-mail: bmcarval@uepg.br
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

Engenharia de materiais e metalúrgica - materiais não metálicos (polímeros, aplicações)

Palavras-chave: nanocelulose, compósitos, poliácido lático.

Resumo

A utilização de materiais biodegradáveis é um tópico que vem crescendo a cada dia, e a busca de inovações no campo de materiais compósitos segue o mesmo comportamento. A união de dois assuntos tão estudados tem uma grande atratividade para a indústria, levando em consideração este fato, o estudo do poli ácido lático, que pode ser obtido através da fermentação de resíduos agrícolas, reforçado com fibras de papelão reciclado é de considerável importância. Apesar de não apresentar as mesmas propriedades de barreira que polímeros derivados do petróleo, o PLA reforçado pode apresentar propriedades desejáveis para aplicações em diversos setores da indústria. A metodologia de obtenção de filmes compósitos encontrada na literatura é diversificada, havendo registros da metodologia “solution casting” e de filmes produzidos com prensas hidráulicas aquecidas, possibilitando a realização do estudo tendo uma base muito ampla.

Introdução

O desenvolvimento e aplicação de polímeros biodegradáveis é um tópico na indústria que vem crescendo a cada dia, o poli ácido lático (PLA) é um destes, podendo ser obtido através da fermentação de resíduos agrícolas como milho, batata, cana-de-açúcar e arroz. Este é um polímero semicristalino com um grande potencial em termos de aplicabilidade, podendo ser utilizado nas indústrias de embalagens, automotivo e na área médica. (1- 5)

Apesar de tais características, suas propriedades de barreira ficam a desejar quando comparados aos polímeros derivados do petróleo. A fim de aperfeiçoar tal propriedade é realizada a produção de compósitos de celulose (e nanocompósitos de nanocelulose) com PLA tornam-se assim extremamente atrativos, tanto em termos econômicos, ambientais e de propriedades. (1, 4)

A obtenção da celulose pode ser dada por reutilização de materiais constituídos por esta, como os produtos das indústrias de papel e celulose, e de embalagens, que são processados até a escala desejada.

Para a nanocelulose, necessita um maior estudo para obtenção da mesma, sendo comumente visto na literatura os métodos de branqueamento e hidrólise ácida. Para o caso do presente projeto, optou-se por utilizar um material reciclado (papelão reciclado), e não submeter este a nenhuma rota química, apenas mecânica.

A produção destes compósitos é comumente através do método *“solution casting”*, o qual será explicado futuramente neste trabalho, também foram realizadas rotas com a utilização de prensa aquecida e do misturador intensivo (DRAIS) (6).

Materiais e Métodos

Filmes via solução "solution casting"

Inicialmente foram realizados preparos de filmes de PLA com celulose em forma de fibras (acima da escala nano) através de solução. Este método consistiu em realizar a moagem de placas de papelão reciclado (fornecido pela Tetra Pak ®) na presença de água deionizada. A moagem foi realizada em um liquidificador, seguido de 24 horas em estufa, resultando em um material com aspecto de uma espuma.

O PLA em pellets foi solubilizado em diferentes solventes. O primeiro caso utilizou-se clorofórmio, sendo 119 mL para cada 15 gramas de PLA. O segundo caso fez-se o uso de ácido acético, neste caso não houve a solubilidade do PLA.

Filmes prensados

Outra rota para o preparo de filmes de PLA foi a utilização de uma prensa hidráulica aquecida. Variou-se o tempo, a temperatura e pressão aplicada.

DRAIS

Outra rota utilizada foi a utilização do DRAIS, que consiste em um misturador, no qual o material encontra-se após o processo no estado semifundido, possibilitando uma melhor distribuição das fibras (neste caso usou-se o mesmo material que para os filmes em solução – PMS). Este método consistiu em utilizar o misturador Drais, seguindo para uma prensa hidráulica aquecida a uma temperatura de 190ºC.

Foram produzidos corpos de prova de PLA puro, PLA com 10% de fibras e PLA com 20% de fibras.

Os corpos de prova deste método foram cortados com laser, devido à espessura e para evitar danos aos mesmos.

Morfologia – Ensaio de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para estudo da morfologia obtida através da utilização do DRAIS, realizou-se o ensaio de microscopia eletrônica de varredura em equipamento Shimadzu SS-500.

Propriedades mecânicas – Ensaio de tração

Para estudo do efeito das fibras (PMS) no filme de PLA, foram realizados ensaios de tração nos corpos de prova. Os ensaios foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios Shimadzu com célula de carga de 10 KN.

Liofilização de nanocelulose

Paralelamente, foi realizada a liofilização da suspensão obtida anteriormente de nanocelulose em um moinho coloidal. Tal procedimento foi realizado pelo Laboratório Multiusuário da UEPG (C-Labmu).

Resultados e Discussão

Foi preparada uma suspensão de fibras de papelão reciclado com clorofórmio em concentração de 7,499 g/L, a qual foi utilizada para confecção de filmes de PLA pelo método de *solution casting* em concentrações de 0%, 5% e 10% de fibra (figura 1).



Figura 1 – Filmes produzidos via *solution casting*, com 0, 5 e 10% de fibra.

Realizou-se o ensaio de tração destes filmes e (dados mostrados na tabela 1), observa-se que a adição de fibras nesta escala por este método tornou-se inviável, visto que as propriedades mecânicas e ópticas ficaram a desejar.

Tabela 1 – Resultado de ensaios mecânicos em filmes produzidos via *solution casting.*

Fibras de papelão (celulose)	Tensão na ruptura	Deformação
0%	7,59 MPa	57,30%
5%	2,00 MPa	22,03%
10%	1,5 MPa	9,00%

A produção de filmes com o uso do DRAIS mostrou-se eficiente, após a produção dos filmes foram realizados ensaios mecânicos nos mesmos (tabela 2) observou-se que para a adição de 10% de fibra, o módulo elástico diminuiu, quando comparado ao PLA puro, bem como a tensão na ruptura e menor deformação.

Para composição com 20% de fibra, o módulo elástico aumentou, quando comparado ao PLA puro, por outro lado, sua deformação e tensão na ruptura diminuíram consideravelmente.

Essas variações podem ser justificadas pela interação da matriz com o reforço, sendo que podem atuar como concentradores de tensão. Levando em consideração as dimensões das fibras utilizadas não seria recomendável de aplicação, devendo ser realizado um comparativo com filmes de PLA com nanocelulose fibrilada futuramente.

Tabela 2 – Resultados de ensaios mecânicos em filmes produzidos no DRAIS seguidos de prensagem.

	Módulo Elástico (N/mm^2)	Força máxima aplicada (N)	Deformação (%)	Tensão na ruptura (N/mm^2)
PLA	1214	601	4,8	43,3
PLA – 10%	1080	484	4,6	34,3
PLA – 20%	1466	441	3,1	33,0

A análise morfológica do compósito PLA/fibra de papelão se deu por MEV (figura 2), podendo-se observar a interação entre a matriz e a fibra utilizada. Observa-se que as fibras neste caso não possuem nenhuma dimensão na escala nanométrica.

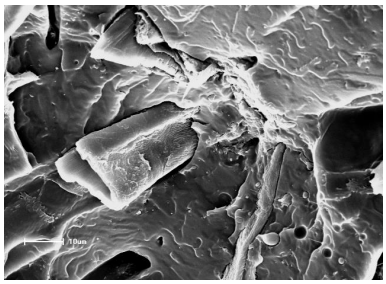


Figura 2 – imagem de MEV (1000x).

.

Conclusões

A aplicação de fibras de celulose mostra-se não tão atrativa quanto a aplicação de nanocelulose (quando comparado à literatura). Tornou-se inviável a

produção de filmes com nanocelulose via misturador Drais, pois o equipamento de liofilização apresentou diversas paradas para manutenção, demorando assim a obtenção da nanocelulose nanofibrilada seca.

Entretanto, a produção do material em forma de fibras mostrou-se bem efetivo, sendo o mesmo rápido e possível de fazer sem equipamentos especiais. A utilização do misturador drais foi outra rota que se mostrou bem efetiva para a produção de compósitos.

Agradecimentos

Agradeço à CNPq pelo fornecimento da bolsa e incentivo ao projeto;
Agradeço aos acadêmicos e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da UEPG que foram grande parte deste projeto;
Agradeço aos técnicos de laboratórios da UEPG, pelo apoio e auxílio nas etapas do projeto;
Agradeço ao C-Labmu que possibilitou realização de importante parte da pesquisa;

Referências

1 – FORTUNATI, E. et al. Microstructure and nonisothermal cold crystallization of PLA composites based on silver nanoparticles and nanocrystalline cellulose. **Polymer Degradation And Stability,** [s.l.], v. 97, n. 10, p.2027-2036, out. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.027.

2 – FRONE, Adriana N. et al. Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. **Carbohydrate Polymers,** [s.l.], v. 91, n. 1, p.377-384, jan. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.054.

3 – ARMENTANO, I. et al. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. **Progress In Polymer Science,** [s.l.], v. 38, n. 10-11, p.1720-1747, out. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.010.

4 – REBOUILLAT, Serge; PLA, Fernand. State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: a review of available data and industrial applications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 4, n. 2, p. 165, 2013.

5 – SONG, Zhaoping; XIAO, Huining; ZHAO, Yi. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. **Carbohydrate polymers**, v. 111, p. 442-448, 2014.

6 – LIU, D. Y.. Characterisation of solution cast cellulose nanofibre - reinforced poly(lactic acid). **Express Polymer Letters,** [s.l.], v. 4, n. 1, p.26-31, 18 dez. 2009. Department of Polymer Engineering, Scientific Society of Mechanical Engineering. http://dx.doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.5.