



CARACTERIZAÇÃO DINÂMICO-MECÂNICA DE BLENDA DE TRIACETATO DE CELULOSE COM PLA E ACETATO DE CELULOSE COM PLA

Júlia Audrem Gomes de Oliveira^{1*} e Djalma Souza¹

1 – Laboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), Campos dos Goytacazes, RJ
juliaaudrem@gmail.com

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas as propriedades térmicas de filmes formulados com acetato de celulose (AC) e PLA em concentrações variadas (5% e 10%); e triacetato de celulose (TAC) e PLA em concentrações variadas (5% e 10%). Os filmes foram formulados através da técnica de evaporação de solvente (casting technique), sendo secos em estufa na temperatura ambiente (~28°C). A análise dinâmico-mecânica (DMA) demonstrou que para a maioria dos filmes houve um aumento no módulo de armazenamento (E') com a adição do PLA em relação ao módulo observado para o AC e TAC, associado ao aumento dos valores de módulo de perda e diminuição da intensidade do pico $\tan \delta$. Tais alterações nas propriedades do polímero puro puderam ser observadas devido às interações entre os polímeros do tipo carga/matriz além de uma leve melhora na adesão interfacial. Corroborando com os dados de DMA, na análise da superfície de fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi observado uma boa dispersão do PLA, sendo mais evidente para os filmes com concentração de PLA de 10%. A análise por MEV também revelou a existência de microporos em todas as amostras, comportamento que pode ser atribuído à técnica de preparação dos filmes.

Palavras-chave: *Blendas, Acetato de Celulose, Triacetato de Celulose, DMA, Filmes Biodegradáveis.*

INTRODUÇÃO

A escassez de recursos naturais não renováveis e questões ambientais, principalmente no que diz respeito ao descarte e produção de embalagens de alimentos, têm incentivado a busca por matérias-primas a partir de polímeros biodegradáveis ^(1,2,3). Desde a década de 1990, pesquisas têm sido desenvolvidas com o propósito de ampliar uso de poli (ácido láctico) (PLA) em aplicações, tais como, embalagens de alimentos. As vantagens do PLA incluem biodegradabilidade, produção em larga escala, resistência mecânica e propriedades de barreira. No entanto, a principal limitação do PLA diz respeito ao seu alto custo de produção, e sua aplicação tem sido limitada devido a suas propriedades hidrofílicas ⁽²⁾.

O acetato de celulose (AC) e o triacetato de celulose (TAC) ambos são biopolímeros alternativos que possuem propriedades antimicrobianas e de resistência mecânica aceitáveis. São obtidos a partir da reação da celulose com anidrido acético e ácido acético utilizando ácido sulfúrico como catalisador. Seu preço de mercado é consideravelmente competitivo quando comparados à outros biopolímeros, o que o torna uma alternativa para uso comercial, no entanto

devido a sua elevada temperatura de transição vítrea faz com que este polímero tenha baixa flexibilidade apresentando um comportamento rígido ^(4,5).

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver misturas entre o AC e TAC com adição variável de PLA e avaliar o efeito da adição deste biopolímero nas propriedades dinâmico-mecânicas das misturas obtidas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção das misturas poliméricas e formulação dos filmes

As misturas foram obtidas a partir de soluções de 1m/m em 70%clorofórmio/30%acetona com o TAC, AC e PLA. As soluções foram levadas a um sistema de refluxo para a solubilização completa dos polímeros por 1 hora a uma temperatura de aproximadamente 90°C.

Após a completa solubilização dos polímeros, foram preparadas as misturas para a obtenção de filmes. As misturas de TAC/PLA e AC/PLA foram preparadas nas proporções de 5% e 10% em massa de PLA. As misturas em solução foram agitadas em agitador mecânico por 8 horas e em seguida vertidas em placas de petri para a evaporação do solvente em temperatura ambiente de aproximadamente 28°C, até completa evaporação do solvente.

Caracterização dos filmes

A caracterização do comportamento dinâmico-mecânico das misturas foi feita através de corpos de prova retangulares, cortados dos filmes obtidos pela evaporação de solvente. As análises foram feitas em um DMA Q800 multi-frequência da TA *Instruments*, disponível na Unidade de caracterização térmica e superficial da UENF/CCT/LAMAV-SEPOL. Um clamp tipo garra em modo de tração foi utilizada, a frequência de oscilação aplicada foi de 1 Hz e a taxa de aquecimento de 3°C/min. As análises foram feitas na faixa de temperatura de -20 a 220°C, utilizando nitrogênio como gás de resfriamento.

Foi realizada a análise da região fraturada dos filmes por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras passaram pelo processo de metalização com ouro e avaliadas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX550, disponível no LAMAV/UENF. Com o intuito de avaliar as características morfológicas com as propriedades dinâmico-mecânicas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 relaciona valores do módulo de armazenamento nas temperaturas de 50°C e 150°C.

Tabela 1: Módulo de armazenamento em mistura com acetato de celulose e triacetato de celulose

Filmes	Módulo de Armazenamento (MPa)	
	50°C	150°C
AC puro	2814	1749
AC(95%)- PLA(5%)	2924	1753
AC(90%)- PLA(10%)	3540	2038

Filmes	Módulo de Armazenamento (MPa)	
	50°C	150°C
TAC puro	2814	1749
TAC(95%)- PLA(5%)	2924	1753
TAC(90%)- PLA(10%)	3540	2038

Em geral ao introduzir um polímero mais rígido, ou mais maleável em uma mistura polimérica contendo um polímero com menor módulo, as restrições de mobilidade tendem a aumentar ou diminuir ⁽⁶⁾. Nos filmes formulados foi observado o aumento do módulo de armazenamento. Nas curvas de DMA da Figura 1, verifica-se que o módulo de armazenamento das misturas é maior que o do filme de acetato puro, ou seja, os filmes contendo PLA armazenam maior energia do que o filme formulado apenas com o AC ou TAC. Este comportamento está associado ao aumento da restrição molecular imposta pela adição do PLA na mistura polimérica. Assim, a presença PLA dificultou a mobilidade da moléculas do AC, provavelmente devido às interações do tipo carga/matriz.

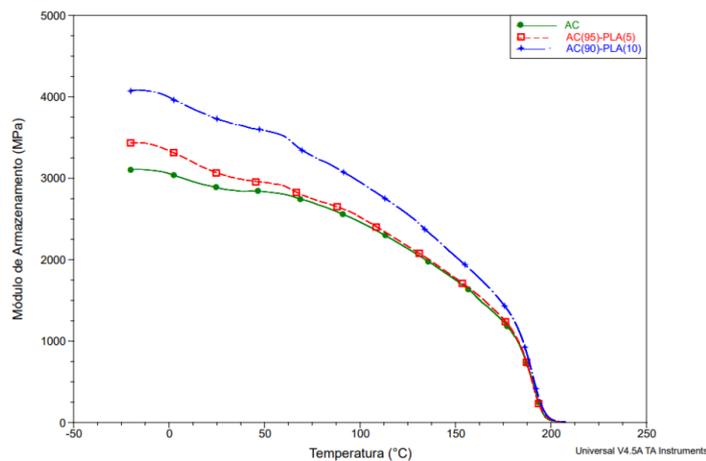


Figura 1: curvas de módulo de armazenamento do AC e misturas com 5% e 10% de PLA.

A restrição de mobilidade, dificuldade na movimentação das moléculas do PLA, fez com que houvesse um aumento significativo do módulo de armazenamento conforme a adição de PLA aumenta. Analisando também as curvas de DMA das amostras contendo triacetato de celulose apresentada na Figura 2, verifica-se que adição de PLA ao TAC também modifica os valores do módulo de armazenamento. Corroborando com o resultado de que o acréscimo de PLA promove um aumento na capacidade de armazenamento de energia mecânica da blenda.

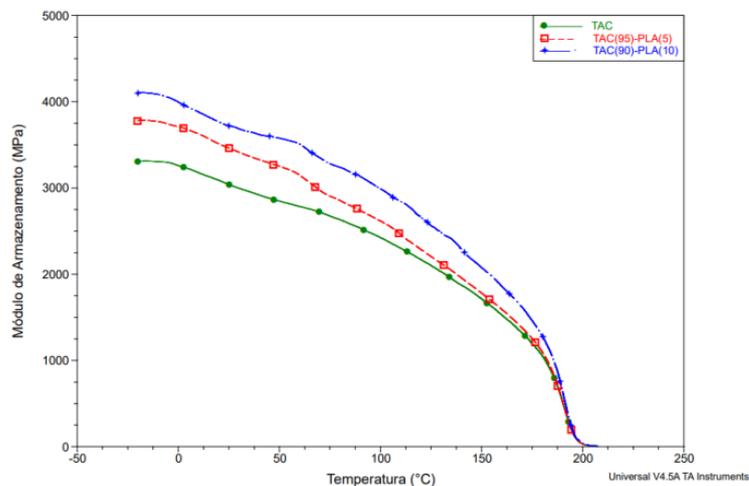


Figura 2: curvas de módulo de armazenamento do TAC e misturas com 5% e 10% de PLA,

As micrografias, da região de fratura criogênica, são apresentadas nas Figuras 3, 4, 5 e 6. Pode ser observado que não houve indícios de aparente miscibilidade entre o AC e PLA.

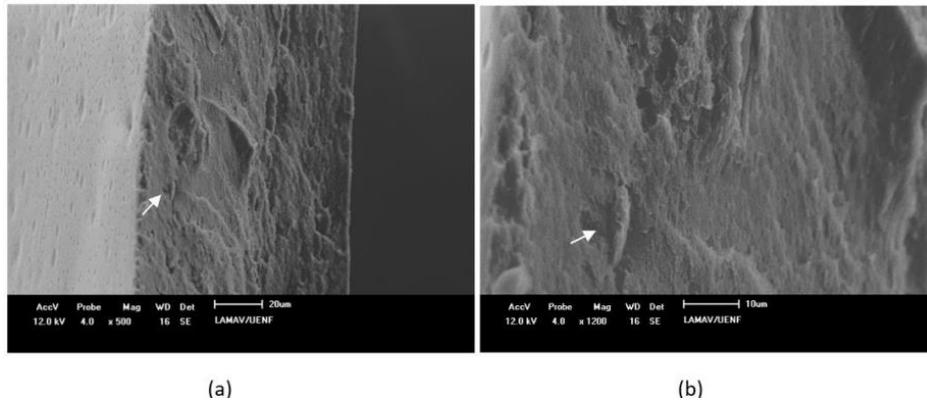


Figura 3: Micrografias de MEV da superfície do filme de AC(95)-PLA(5) – a) 500x b)1200x;

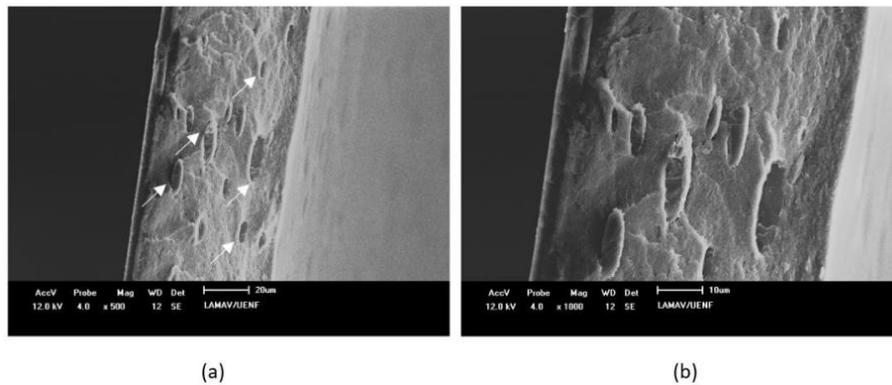


Figura 4: Micrografias de MEV da superfície do filme de AC(90)-PLA(10) – a) 500x b)1200x;

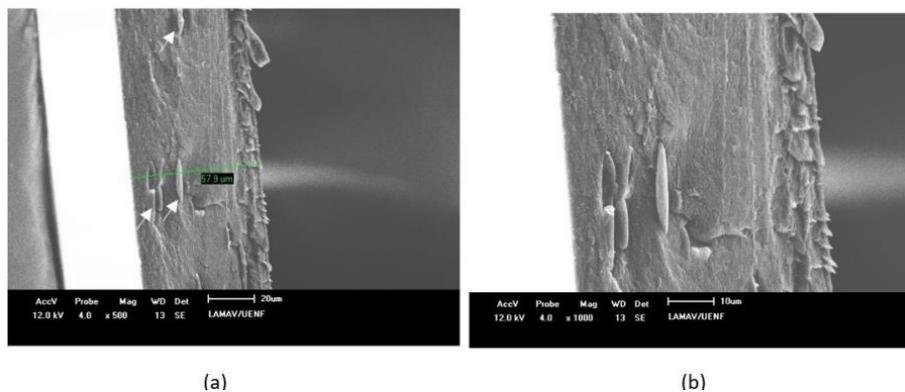


Figura 5: Micrografias de MEV da superfície do filme de TAC(95)-PLA(5) – a) 500x b)1200x;

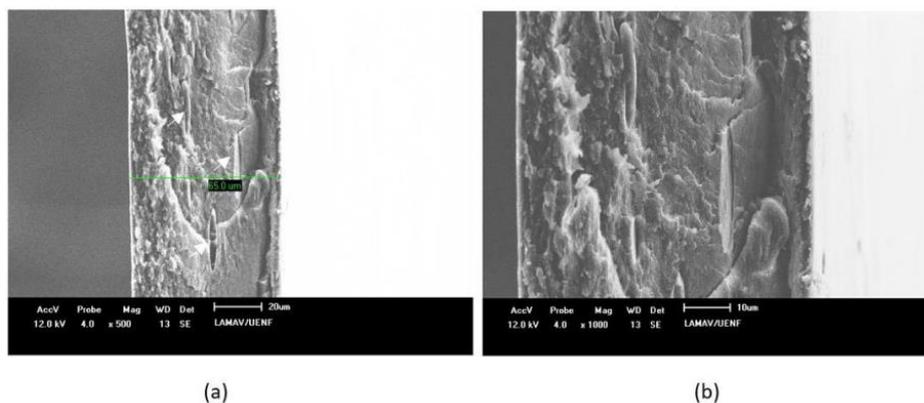


Figura 6: Micrografias de MEV da superfície do filme de TAC(90)-PLA(10) – a) 500x
b)1200x;

Pode ser observado que o PLA aparece na forma de discos verticais dispersos entre o AC. As micrografias sugerem que o PLA, tenha características de reforço na matriz de acetato de celulose, corroborando com os resultados de DMA; não apresentando dispersão uniforme, mas sim regiões onde vemos maior concentração de PLA. Para a menor concentração, 5% de PLA, pode-se notar que a quantidade de discos de PLA presentes são menores quando comparados a mistura contendo 10% de PLA em peso. O mesmo comportamento é observado para as misturas contendo o triacetato de celulose.

CONCLUSÕES

A análise dinâmico-mecânica demonstrou que houve um aumento no módulo de armazenamento (E') com a adição do PLA em relação ao AC e TAC puros. Tal comportamento pode representar uma maior restrição na mobilidade das cadeias poliméricas devido às interações entre os polímeros do tipo carga/matriz, além de revelar uma leve melhora na adesão interfacial.

As micrografias de MEV mostraram a existência de microporos em todas as amostras, comportamento que pode ser atribuído à técnica de preparação dos filmes. Corroborando com os dados de DMA foi observado uma boa dispersão do PLA, sendo mais evidente para os filmes com concentração de PLA de 10%. Foi observado que o PLA assumiu a forma de discos (elipses) para todas as misturas, indicando a existência de interações entre AC e TAC com a fração de PLA.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual do Norte Fluminense/LAMAV pelo apoio e uso dos laboratórios, ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais e a FAPERJ pelo financiamento.

REFERÊNCIAS

1. WEBER, C. J., HAUGAARD, V., FESTERSEN, R., & BERTELSEN, G. Production and applications of bio-based packaging materials for the food industry. *Food Additives & Contaminants*, v. 19, n. S1, p. 172-177, 2002.

2. KALIA, S., DUFRESNE, A., CHERIAN, B. M., KAITH, B. S., AVÉROUS, L., NJUGUNA, J., & NASSIOPOULOS, E. Cellulose-based bio-and nanocomposites: a review. *International journal of polymer science*, v. 2011, p. 1-36, 2011.
3. LANGE, J.; WYSER, Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging—a review. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, v. 16, n. 4, p. 149-158, 2003.
4. COLTELLI, M. B., WILD, F., BUGNICOURT, E., CINELLI, P., LINDNER, M., SCHMID, M. & LAZZERI, A. State of the art in the development and properties of protein-based films and coatings and their applicability to cellulose based products: An extensive review. *Coatings*, v. 6, n. 1, p. 1, 2015.
5. CHEN, C. C., CHUEH, J. Y., TSENG, H., HUANG, H. M., & LEE, S. Y. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. *Biomaterials*, v. 24, n. 7, p. 1167-1173, 2003.
6. ROMERO, R. B.; LEITE, C. A. P.; DO CARMO GONÇALVES, M. The effect of the solvent on the morphology of cellulose acetate/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*, v. 50, n. 1, p. 161-170, 2009.

DYNAMIC-MECHANICAL CHARACTERIZATION OF BLENDS OF CELLULOSE TRIACETATE WITH PLA AND CELLULOSE ACETATE WITH PLA

ABSTRACT

In the present work the thermal properties of films formulated with cellulose acetate (CA) and PLA in varying concentrations (5% and 10%); and cellulose triacetate (CAT) and PLA in varying concentrations (5% and 10%) were studied. The films were formulated using the solvent evaporation technique (casting technique), and dried in an oven at room temperature (~28°C). Dynamic-mechanical analysis (DMA) showed that for most films there was an increase in storage modulus (E') with the addition of PLA relative to the modulus observed for AC and TAC, associated with increased loss modulus values and decreased intensity of the tan delta peak. Such changes in the properties of the pure polymer could be observed due to the interactions between the filler/matrix type polymers in addition to a slight improvement in interfacial adhesion. Corroborating with the DMA data, in the analysis of the fracture surface by scanning electron microscopy (SEM), a good dispersion of the PLA was observed, being more evident for the films with 10% PLA concentration. The analysis by SEM also revealed the existence of micropores in all samples, behavior that can be attributed to the film preparation technique.

Keywords: *Blends, Cellulose Acetate, Cellulose Triacetate, DMA, Biodegradable Films.*