

UTILIZAÇÃO DE ORGANOSILANO EM COMPÓSITOS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) E FIBRAS CURTAS DE PALHA DE CANA

Evelise F. Santos, Clara I. D. Bica, Sônia M. B. Nachtigall*

*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS
nachtiga@iq.ufrgs.br*

Nas últimas décadas muitos esforços têm sido feitos na pesquisa em polímeros visando oferecer uma alternativa aos polímeros obtidos a partir do petróleo. Recentemente, a produção comercial do poli(ácido láctico), PLA – um polímero sintético obtido a partir de monômero formado na fermentação de produtos da agricultura – materializou resultados desses esforços. Entretanto, os custos e as propriedades do PLA precisam ser melhorados, visando ampliar suas possibilidades de aplicação. Neste trabalho foram preparados compósitos de PLA contendo 10% em massa de fibras de palha de cana. Para promover uma maior adesão entre os constituintes foi adicionado ao sistema um PLA modificado com viniltrióxido (PLA-VTES), o qual foi preparado através de reação radicalar no estado fundido. Os testes mecânicos mostraram que a adição de 0,5% de PLA-VTES produziu um aumento na tensão máxima do compósito comparativamente ao compósito não compatibilizado. As análises de DSC indicaram que os compósitos apresentaram maior cristalinidade e maior Tg do que o PLA puro. As fibras atuaram como nucleadoras, como pode ser observado pelas maiores temperaturas de cristalização para os compósitos.

Palavras-chave: Poli (ácido láctico), organosilano, agente de acoplamento, fibras naturais, propriedades mecânicas.

Use of organosilane in poly(lactic acid)/ cane straw short fiber composites

In the last decades great efforts have been spent in polymer research viewing to find an alternative to oil-based polymers. Recently the commercial production of poly(lactic acid), PLA – a synthetic polymer obtained from a monomer produced by fermentation of agricultural feedstocks - has materialized some results of those efforts. However, the costs and. properties of PLA must be improved, viewing to enlarge its possibility of applications. In this study composites of PLA containing 10 wt% of cane straw fibers were prepared. Viewing to achieve greater adhesion among the components a PLA modified with vinyltrithoxysilane (PLA-VTES) was added. This was prepared by a radical reaction in melt state. The mechanical test showed that the addition of 0.5% PLA-VTES increased the tensile strength of the composite compared to the uncoupled sample. DSC analysis indicated that the composites showed higher crystallinity and higher Tg than pure PLA. The fibers acted as nucleators as it can be observed through the highest crystallization temperatures attained by the composites.

Keywords: *Poly(lactic acid), organosilanes, coupling agents, natural fibers, mechanical properties.*

Introdução

O uso de recursos naturais na fabricação de novos materiais ecologicamente corretos tem sido, nas últimas décadas, de grande interesse, tanto a nível acadêmico quanto industrial. O crescente interesse é resultado da preocupação do homem com o meio ambiente e com a disposição final de resíduos originados de fontes não renováveis¹. Dentre os recursos naturais, as fibras vegetais têm sido amplamente utilizadas na fabricação de compósitos poliméricos. Diferentes matrizes poliméricas e fibras são utilizadas na preparação destes materiais, onde uma das grandes vantagens é o menor custo de fabricação, pois muitas das cargas utilizadas, tais como fibra de coco, farinha de madeira, casca de arroz, bagaço de cana, etc., são subprodutos agroindustriais de baixo

custo². As propriedades finais desses compósitos dependem de diversos fatores, entre eles, o tipo de matriz e de fibra, as dimensões das partículas dispersas, o grau de adesão entre a matriz e as fibras, bem como o tipo de processamento utilizado. Sabe-se que matrizes termoplásticas reforçadas com diferentes tipos de fibras naturais produzem, em geral, materiais mais rígidos e mais leves do que a matriz pura e possuem larga aplicação na indústria automobilística, na construção civil e na indústria de calçados³.

Com o intuito de contribuir nas questões ambientais relacionadas à disposição final dos materiais sintéticos, o uso de polímeros biodegradáveis tem se mostrado uma alternativa para substituir o uso de polímeros derivados do petróleo. Os polímeros biodegradáveis podem ser descritos como polímeros hidrolisáveis em temperaturas superiores a 50°C, como por exemplo, em processos de compostagem⁴. Muitos desses polímeros são poliésteres alifáticos derivados de recursos renováveis, sendo que em sua degradação são formados somente produtos não tóxicos⁴. Atualmente, a produção desses materiais “verdes” (*green materials*) é bastante crescente e muitos estudos têm sido feitos com o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(succinato de butileno) (PBS), a policaprolactona (PCL) e o poli(hidroxibutirato) (PHB)⁵.

Dentre os polímeros biodegradáveis, o PLA é bastante utilizado, pois é disponível comercialmente e apresenta características termoplásticas semelhantes a muitos polímeros consumidos em grande escala, podendo ser processado com o uso de técnicas de processamento usuais. Sua produção industrial é feita a partir do L-ácido láctico obtido na fermentação do amido de milho, porém esse processo ainda possui custo relativamente alto^{4,6}. As propriedades do PLA variam desde polímeros amorfos e vítreos, com temperatura de transição vítrea em torno de 60°C, até produtos semicristalinos ou altamente cristalinos, com temperaturas de cristalização entre 130 e 180°C⁷. Em muitos aspectos suas propriedades se situam entre as propriedades do poliestireno cristal (PS) e do poli (tereftalato de etileno) (PET). O PLA pode ser utilizado em diversas aplicações, especialmente nas áreas farmacêutica, medicinal e de embalagens.

Os compósitos preparados com matrizes biodegradáveis e fibras naturais são conhecidos, porém sua aplicação ainda é bastante limitada pela moderada resistência e elevada absorção de umidade que apresentam⁸, embora sua preparação possa resultar em materiais economicamente viáveis e com boas propriedades. Atualmente, materiais nanoparticulados também estão sendo adicionados aos polímeros biodegradáveis com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas.

Outra alternativa utilizada visando a melhoria das propriedades tem sido a adição de compatibilizantes a fim de melhorar a interface entre as fibras naturais e as matrizes poliméricas (muitas vezes hidrofóbicas)^{9,10}. A utilização de PLA modificado com anidrido maleico na

compatibilização de compósitos de PLA com fibras de coco verde mostrou uma redução na absorção de água dos compósitos, como resultado de uma maior interação entre os componentes, atribuída à possível reação entre as hidroxilas presentes nas fibras e os grupos anidrido presentes na matriz¹¹. Nesse estudo a modificação da matriz foi feita em solução, mas este procedimento também tem sido realizado através de reações radicalares no estado fundido¹².

No presente trabalho foi realizada a modificação do PLA com viniltriétoxissilano (VTES) para utilização como compatibilizante na preparação de compósitos de PLA com fibras de palha de cana (PC). Os organossilanos são bastante utilizados como agentes de acoplamento em processos industriais. Enxertados em cadeias poliméricas os organossilanos tem se mostrado muito eficientes em compósitos poliméricos com fibras de vidro e outros materiais celulósicos^{13, 14}. A palha de cana é uma carga vegetal bastante atrativa, pois é um resíduo agroindustrial altamente disponível no Brasil. Os materiais foram processados em câmara de mistura e moldados por injeção. Sua caracterização foi feita através de testes de tração e análises térmicas.

Experimental

Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram: poli (ácido láctico) – PLA (cedido pela Braskem), viniltriétoxissilano - VTES (Silan GF56, Wacker Chemie), peróxido de dicumila (DCP, 98%-Aldrich Chemical Company) e fibras de palha de cana - PC (FEPAGRO, Porto Xavier -RS).

Processamento

O PLA modificado com viniltriétoxissilano (PLA-VTES) foi preparado através de reação radicalar no estado fundido. A reação foi realizada em câmara de mistura fechada (Haake, modelo Rheomix 600p), equipada com reômetro de torque e dois rotores contra-rotatórios ajustados para 40 rpm, com volume total de 69cm³. O PLA foi introduzido na câmara a 165°C e após 2 min foi adicionada uma solução contendo 0,1% (m/m) do peróxido e 7% (m/m) de VTES, com um tempo total de 10 min de reação. Após, o material foi cortado em pequenos pedaços e aquecido a 60°C, sob pressão reduzida, até obtenção de peso constante, para eliminar algum VTES não reagido que pudesse estar presente. O processamento dos compósitos também foi realizado em câmara de mistura com os mesmos parâmetros da reação radicalar, exceto o tempo total de mistura que foi de 6 min. Antes do processamento, para evitar a hidrólise do material e não comprometer suas propriedades físicas, o PLA foi seco por 6 horas sob pressão reduzida, na temperatura de 60 °C. A palha de cana foi lavada com água destilada e seca em estufa, a 80°C, sob pressão reduzida, até obtenção de peso constante antes da sua utilização. A palha de cana foi posteriormente moída para ser utilizada na forma de fibras curtas. As fibras foram misturadas a seco com o PLA e com o PLA-

VTES, e as misturas foram introduzidas de uma só vez no misturador. A Tabela 1 abaixo mostra a formulação das amostras processadas.

Tabela 1 – Formulação das amostras processadas

Amostra	PLA (% massa)	PLA-VTES (% massa)	PC (% massa)
PLA	100	0	0
PLA-PC	90	0	10
PLA-VTES-PC1	89,5	0,5	10
PLA-VTES-PC2	88	2	10

Os compósitos foram moldados por injeção (Haake, modelo Mini Jet II), na temperatura de 190°C, com um tempo de injeção de 4 segundos e uma pressão de 500 bar. Foi aplicada uma contrapressão de 450 bar durante 7 segundos e a temperatura do molde foi de 45°C. A Figura 1 mostra os corpos de prova injetados para o PLA e para um dos compósitos.



Figura 1. Corpos de prova injetados

Caracterização

As análises de espectroscopia no infravermelho por refletância (Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700 FT-IR) foram obtidas de filmes finos do PLA e do PLA-VTES. Os testes de tração foram feitos em um máquina universal de ensaios (EMIC, modelo DL10000), com velocidade de 1 mm/min e célula de carga 5kN, de acordo com a norma ASTM D-638-03 (corpos de prova do tipo V). As propriedades térmicas foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC (TA Instruments, modelo DSC Q20), sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min, de 25°C até 230°C. O resfriamento foi feito com a mesma velocidade de 10°C/min.

Resultados e Discussões

Modificação do PLA com VTES

O PLA modificado com VTES foi obtido através da reação no estado fundido, com a utilização de um peróxido orgânico como iniciador. Durante este tipo de reação, especialmente para polímeros como o PLA, a formação de espécies radiculares, associada às altas temperaturas e elevado cisalhamento, podem resultar na quebra das cadeias e como consequência degradar e reduzir a massa molar dos polímeros¹². Para obter efetividade na adição do PLA-VTES como agente de compatibilização nos compósitos é necessário que suas cadeias sejam longas o suficiente, para que emaranhamentos possam ser formados com a cadeia da matriz polimérica, favorecendo a interação na interface matriz/fase dispersa. Durante a reação de modificação do PLA os dados de torque em função do tempo foram registrados e seu comportamento pode ser observado na Figura 2. A descontinuidade da linha do torque na amostra PLA-VTES em torno de 2,2 min indica o momento da introdução da mistura silano + peróxido. A partir da análise do comportamento dos torques do PLA e do PLA-VTES, verificou-se que durante a reação radicalar não ocorreu significativa quebra das cadeias do polímero, visto que o torque final estabilizado foi o mesmo para ambos. Este fato indica que o polímero não sofreu degradação, o que poderia comprometer seu uso na compatibilização dos compósitos.

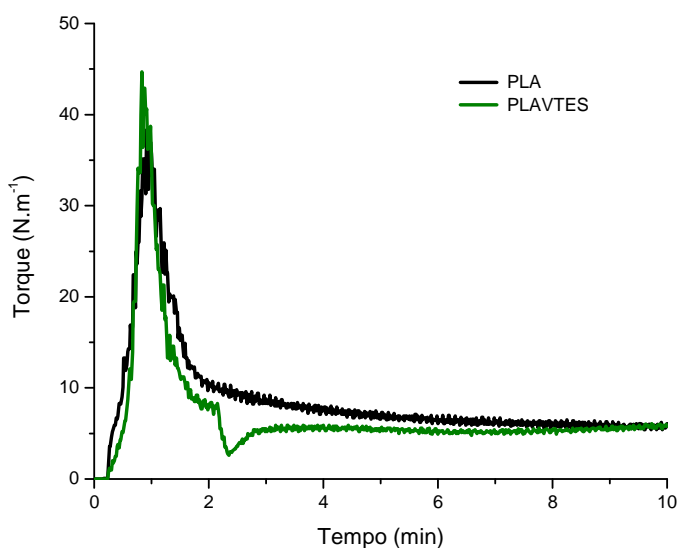


Figura 2 - Curvas de torque em função do tempo do PLA e da reação radicalar do PLA com VTES

Para caracterizar a incorporação do monômero do VTES na matriz de PLA foi utilizada a técnica de espectroscopia no infravermelho. A Figura 3 mostra os espectros de infravermelho do PLA e do PLA-VTES. O espectro do PLA mostra as principais bandas características desse

polímero, entre 3300-3700, 1700-1760 e 500-1500 cm^{-1} ¹⁵. Essas bandas correspondem respectivamente ao estiramento de hidroxilas, estiramento dos grupos carbonila de éster e por fim das deformações angulares das ligações carbono e oxigênio e outras vibrações. A região logo acima de 1000 cm^{-1} possui muitas bandas de estiramento -C-O- e também deformações das ligações -C-H- sendo uma região bastante poluída e de difícil interpretação. Os espectros de IV do PLA e do PLA-VTES mostraram-se muito semelhantes, sendo que a região logo acima de 1000 cm^{-1} , não apresentou boa resolução. Em consequência disto, as análises de infravermelho impossibilitaram verificar as bandas entre 1080 e 1108 cm^{-1} que são características do estiramento de ligações Si-O-C ¹⁶. Desta maneira, a eficiência da funcionalização do PLA com VTES será verificada através do seu efeito como compatibilizante nos compósitos do PLA com as fibras curtas de palha de cana.

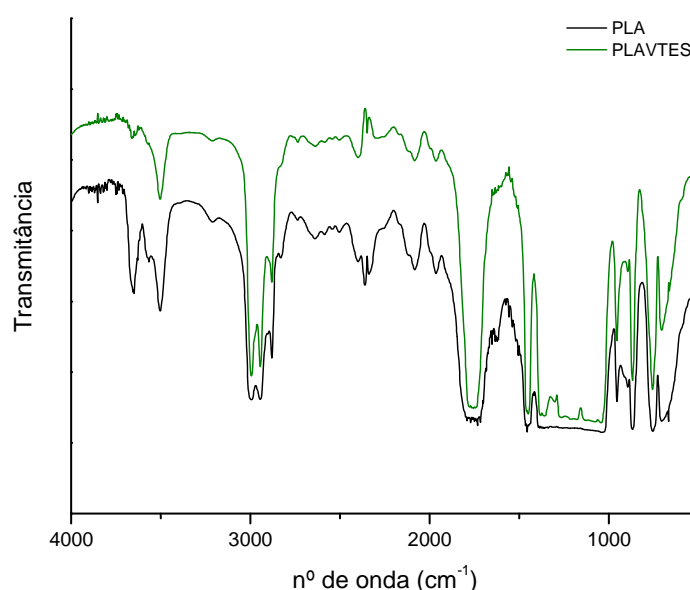


Figura 3 - Espectros de Infravermelho do PLA e o PLA-VTES

Medidas de torque durante as misturas

O efeito da adição das fibras de palha de cana e do PLA-VTES sobre o torque final estabilizado dos sistemas pode ser visualizado através das curvas de torque mostradas na Figura 4. Inicialmente observa-se uma elevação do torque após a introdução dos constituintes, devido à resistência dos materiais no estado sólido. Após atingir um máximo, a curva de torque sofre uma diminuição devido à fusão do polímero, seguida de uma região de estabilidade, que se mantém até o final do processo de mistura, mostrando que o meio fica homogêneo. Com a adição das fibras foi observado um atraso no pico máximo das curvas de torque. Este atraso na fusão do PLA pode ser ocasionado pela maior dificuldade de homogeneização do meio na presença das fibras e, também, pelo maior tempo gasto na introdução manual dos constituintes na câmara de mistura.

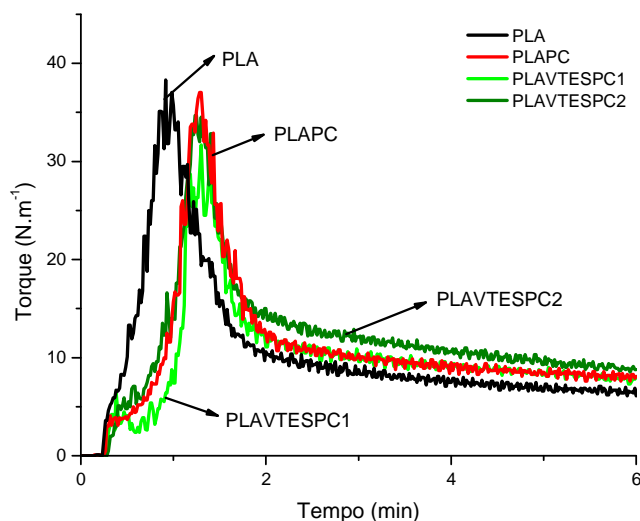


Figura 4 - Curvas de torque em função do tempo para o PLA e para os compostos

O monitoramento do torque também fornece, indiretamente, relação com a viscosidade do fundido. Observou-se um aumento no torque estabilizado para os compostos, revelando também um aumento da viscosidade, considerando que a fase dispersa não funde durante o processo. A amostra contendo 2% de PLA-VTES foi a que apresentou o maior valor de torque. Esse resultado sugere uma possível interação entre o polímero modificado e os componentes do sistema, que leva a uma restrição dos movimentos das cadeias e conseqüente aumento de resistência à rotação dos rotores.

Propriedades Mecânicas

O PLA, apesar de ser um material facilmente processável, não apresenta propriedades mecânicas apreciáveis que permitam sua ampla utilização em muitas aplicações. A introdução de fibras vegetais em matrizes de PLA, além de reduzir seu custo e representar uma possibilidade de aproveitamento de matéria-prima subutilizada, pode permitir a preparação de materiais com melhores propriedades. A Figura 5 mostra os resultados dos testes de tração do PLA e dos compostos.

Considerando a dispersão dos resultados, verificou-se que a introdução das fibras e do PLA-VTES não alteraram significativamente o módulo dos materiais. Sabe-se que nesses sistemas a adição de fibras naturais gera um aumento no módulo comparado à matriz pura, refletindo-se em uma maior rigidez do material¹⁷. Entretanto, a adição de agentes de acoplamento não costuma alterar o módulo dos compostos.

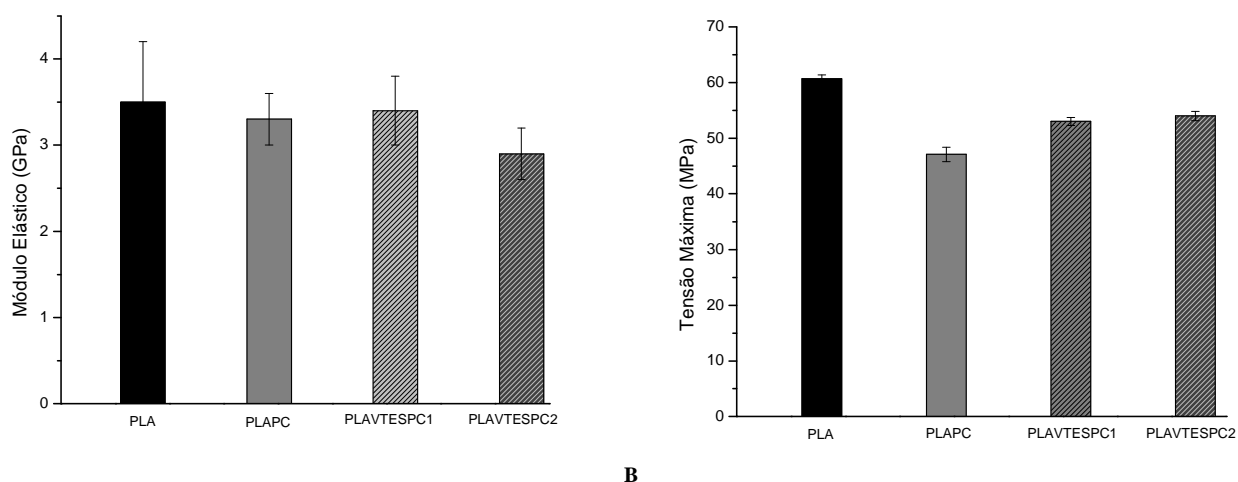


Figura 5 – Testes de tração : A) Módulo elástico e B) Tensão máxima

Observando os valores de tensão máxima, verificou-se uma redução na resistência do material com a adição das fibras: o PLA puro suportou uma tensão máxima em torno de 61 MPa, enquanto que o compósito contendo somente fibras de palha de cana apresentou tensão máxima de 47 MPa (cerca de 23% de redução). Este comportamento é um indicativo da fraca adesão entre os constituintes, onde o esforço aplicado não é transferido da matriz para as fibras, não resultando em um reforço ao polímero. Este resultado está de acordo com outros trabalhos realizados com o PLA e outras cargas vegetais¹⁷. Entretanto, os dois compósitos contendo PLA-VTES, nas quantidades de 0,5% e 2,0% em massa, apresentaram maiores valores de tensão máxima do que o compósito não compatibilizado. A adição de compatibilizantes produz uma ação na interface entre os dois constituintes, levando a uma melhor interação entre as fibras e a matriz, com isso melhorando as propriedades dos compósitos. Os compósitos contendo PLA-VTES apresentaram uma redução de cerca de 12% a 13% na tensão máxima com relação ao PLA puro, indicando que nesses sistemas ocorreu uma maior interação entre as fibras e a matriz de PLA. Este resultado pode ser devido à presença de grupos alcoxila oriundos do grupo organossilano do PLA-VTES, os quais se espera que reajam com os grupos hidroxila da superfície das fibras, de acordo com o que está descrito na literatura. Comparando os dados de tensão máxima dos compósitos compatibilizados com 0,5 e 2,0% de PLA-VTES, pode-se concluir que a menor concentração de PLA-VTES (0,5%) foi suficiente para atingir o melhor resultado desta propriedade nos compósitos. Estudos da literatura onde foi utilizado PLA modificado com anidrido maleico como compatibilizante em compósitos de fibras vegetais com PLA não produziram resultados similares em termos de ação compatibilizante, isto é, os compósitos compatibilizados não apresentaram melhoria nos valores de tensão máxima¹⁸. Esses dados sugerem que o polímero modificado com organossilano parece ser uma alternativa promissora para esses materiais.

Propriedades Térmicas

A Tabela 2 lista as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_m) juntamente com a variação da entalpia de fusão (ΔH_m) para o PLA e para os compósitos. Nesta tabela também estão listados os valores de módulo elástico e tensão máxima ($T_{m\acute{a}x}$) obtidos nos testes mecânicos para o PLA e para os compósitos. Foi possível observar que não ocorreram variações significativas na T_m do PLA com a adição das fibras de palha de cana e do PLA-VTES, indicando que a presença desses componentes não modificou a estrutura cristalina da matriz.

Tabela 2 – Propriedades térmicas do PLA e dos compósitos.

AMOSTRA	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	Módulo (GPa)	$T_{m\acute{a}x}$ (MPa)
PLA	52,1	97	147	13,5	3,5 (+/- 0,7)	60,7 (+/- 0,7)
PLA-PC	54,5	112	145	50,1	3,3 (+/- 0,3)	47,1 (+/- 1,3)
PLA-VTES-PC1	56,5	117	146	35,3	3,4 (+/- 0,4)	53,2 (+/- 0,7)
PLA-VTES-PC2	53,6	112	146	39,7	2,9 (+/- 0,3)	53,8 (+/- 0,8)

Por outro lado, a T_g do PLA se modificou em todos os sistemas. A simples adição das fibras produziu um aumento na T_g , mostrando que as mesmas produzem uma restrição à mobilidade das cadeias do PLA. A introdução do PLA-VTES também resultou em produtos com maiores T_g s, sendo que a amostra contendo 0,5% em massa de PLA-VTES apresentou o maior valor, sugerindo algum tipo de associação entre as fibras e a matriz, o que dificulta ainda mais a mobilidade das cadeias. O ΔH_m pode ser utilizado como indicador da cristalinidade do material e os resultados mostraram que o PLA puro apresentou um ΔH_m significativamente menor do que os compósitos, mostrando que a presença das fibras aumenta o teor de fase cristalina de PLA. Estes resultados estão de acordo com o comportamento térmico de compósitos preparados com PLA e fibras de madeira¹⁹. Como as temperaturas de cristalização do PLA também aumentaram com a adição das fibras pode-se propor que a fase dispersa exerce um efeito nucleador sobre a matriz polimérica. A adição de PLA-VTES reduziu um pouco a cristalinidade em comparação ao compósito não compatibilizado, porém sem chegar aos níveis do PLA puro. É possível que as moléculas do polímero modificado se intercalem entre as cadeias da matriz de PLA dificultando a disposição de suas cadeias na formação das estruturas cristalinas. Esse efeito foi mais acentuado na composição contendo 0,5% de PLA-VTES, ou seja, a mesma composição que apresentou o melhor resultado de tensão máxima. Esse resultado sugere que a fase dispersa, ao interagir com o PLA-VTES, atua como nucleador, porém dificulta a difusão das moléculas em direção aos cristais em crescimento. Dessa forma cristais menores são formados, deixando a matriz mais homogênea, resultando em

melhores propriedades mecânicas. Novas análises deverão ser feitas para confirmar essa possibilidade.

Conclusões

Através do comportamento do torque não foi visualizada a ocorrência de reações de quebra de cadeia na modificação de PLA com viniltrióxissilano, por meio de reação radicalar no estado fundido. Para a caracterização do produto dessa reação, a técnica de espectroscopia no infravermelho não se mostrou efetiva, pois não puderam ser identificadas as bandas características do organossilano incorporado à matriz de PLA.

Os resultados dos testes mecânicos mostraram que a adição das fibras de palha de cana à matriz de PLA não alterou significativamente o módulo elástico dos materiais, o qual também não foi muito influenciado pela presença do PLA-VTES. Por outro lado os compósitos apresentaram menor resistência à tração que o PLA puro, sendo que a presença do agente de acoplamento mostrou melhores resultados, efeito atribuído à melhor interação entre os constituintes na presença do PLA-VTES. O compósito sem PLA-VTES mostrou uma redução de 23% na tensão máxima, enquanto que os compósitos contendo o agente de acoplamento diminuíram a tensão máxima em cerca de 13%.

Através das análises de DSC observou-se um atraso na relaxação dos materiais e uma maior cristalinidade dos compósitos na presença das fibras naturais.

Referências Bibliográficas

1. K.G.Satynarayana; G.G.C. Arizaga; F. Wypych *Progress in Polymer Sci.* doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002
2. K.G.Satynarayana; J. L Guimarães; S. C.Amico; T. H. D. Sydenstricker; L. D. Ramos *Metals Materials Processes* 2005,17, 183.
3. A. K. Bledzki; J. Gassan *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 221.
4. A.P.Gupta; V. Kumar *European Polymer Journal* 2007, 43, 4053.
5. Y. Long; K. Dean; L. Lin *Prog.Polym.Sci.* 2006, 31, 576.
6. L. Petersson; K. Oksman *Compos. Sci. and Technol.* 2006, 66, 2187.
7. J. Lunt *Polym. Degrad. And Stability* 1998, 59, 145.
8. M. J. John; S. Thomas *Carbohydrate Polymers* 2008, 71, 343.
9. M. Takatani; K. Ikeda; K. Sakamoto; T. Okamoto *J. Wood Sci.* 2008, 54, 54.
10. A. L. Duigou; P.Davies; C.Baley *Polym. Degrad. And Stability* 2009, 94, 1151.
11. C.S. Wu *Polym. Degrad. And Stability* 2009, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.002.
12. J. M. Raquez; P. Degée; Y. Nabar; R. Narayan; P. Dubois *C. R. Chimie* 2006, 9, 1370.
13. S. M. B. Nachtigall; M. Miotto; E. E. Schneider; R. S. Mauler; M. M. C. Forte *European Polym. Journal* 2006, 42, 990.
14. S. M. B Nachtigall; G. S. Cerveira; S. M. L. Rosa *Polym. Test.* 2007, 26, 619.
15. D. Garlotta *J. of Polym. And the Environment* 2001, 9, 63.
16. S. M. B Nachtigall; F. C. Stedile; A. H. O. Felix; R. S. Mauler *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 72, 1313.
17. V. L. Finkenstadt; C. K. Liu; P. H. Cooke; L. S. Liu; J. L. Willett *J. Polym. Environ.* 2008, 16,
18. A. Bourmaud; S. Pimbert *Composites: Part A* 2008, 39, 1444.
19. A. P. Mathew ; K. Oskman ; M. Sain *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 300.