



Materiales biodegradables a partir de poliésteres biodegradables reforzados con fibras naturales químicamente modificadas

Lic. Fernández, V.E.⁽ⁱ⁾; Dra. Eisenberg, P.⁽ⁱ⁾; Dra. Hermida, E.^(ii, iii)

⁽ⁱ⁾INTI-Plásticos

⁽ⁱⁱ⁾ U.A Materiales CAC-CNEA e ITJS, UNSAM-CNEA

⁽ⁱⁱⁱ⁾ CONICET

Introducción

Los materiales compuestos biodegradables están formados por una matriz polimérica biodegradable reforzada con fibras naturales. El creciente interés en investigar y desarrollar estos materiales se debe a que son degradados y asimilados por una vasta variedad de microorganismos y, en consecuencia, representan una buena opción para sustituir a los polímeros derivados del petróleo. El poli- β -hidroxibutirato (PHB) es un biopolímero que es acumulado como reserva de carbono y energía por algunas bacterias. Este termoplástico ha sido ampliamente estudiado debido a que es totalmente biodegradable y porque su punto de fusión y su cristalinidad son comparables al del polipropileno isotáctico. Por esto último, el PHB puede ser extrudado y moldeado con equipos para procesamiento de polímeros convencionales [1]. A pesar de todas estas ventajas, la utilización del PHB se ve afectada por su alto costo (5 veces mayor al de los commodities) y su alta cristalinidad (60-70 %). Los intentos para mejorar las propiedades del PHB se centralizan en la síntesis de copolímeros como el poli- β -hidroxibutirato-co-valerato (PHBV) [2], en el agregado de plastificantes [3-5] o de agentes nucleantes [6] y en mezclas con otros polímeros biodegradables como la policaprolactona (PCL) [7-8]. Para reducir costos de los materiales compuestos, es conveniente utilizar fibras naturales ya que, además de tener un bajo valor agregado, son biodegradables, no producen abrasión durante el procesamiento, poseen baja densidad y buenas propiedades mecánicas. Otra característica de las fibras es su alta polaridad. Esto representa un problema en el momento de mezclarlas con polímeros no polares. Como es bien conocido, las propiedades finales de los materiales compuestos dependen fuertemente de la adhesión entre la fibra y la matriz. Cuando se logra una buena adhesión, la transferencia de la tensión desde la matriz continua a las fibras dispersas, es exitosa y por lo tanto, incrementan

las propiedades mecánicas. Existen muchas formas de controlar la adhesión interfacial. Estos métodos incluyen modificaciones físicas y químicas de las fibras o, el uso de aditivos como agentes acoplantes [9-10]. Las modificaciones químicas como desengrasado, tratamiento con bases (mercerización), acetilación y grafitado [11-13], alteran las propiedades superficiales y esto mejora el mojado de la fibra.

El objetivo de este trabajo es estudiar la modificación química de fibras naturales, y evaluar el desempeño del material compuesto en función de la interacción fibra-matriz de PHBV y fibra de cáñamo.

Descripción Experimental

Se utilizó una mezcla comercial de PHB-PCL provista por PHB Industrial SA, Brasil, (Biocycle® 1400-2). Las fibras de cáñamo fueron provistas por LCDA R, Bar sur L'aube, Francia. Estas poseen una pureza del 95 %, Grado I.

Tratamiento de las Fibras

Con el fin de modificar la superficie de las fibras se realizaron los siguientes tratamientos: a) lavado con una solución de detergente no iónico y Na_2CO_3 ; b) desengrasado con acetona de las fibras lavadas; c) mercerización de las fibras desengrasadas con una solución de NaOH .; d) acetilación, utilizando un método libre de catalizadores y solventes [12-14], que consiste en humedecer las fibras en anhídrido acético y calefactarlas en estufa.

Análisis de los tratamientos

Se realizaron espectros de ATR-FTIR, empleando un espectrómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700, para medir cualitativamente los cambios en la composición de las fibras luego de los diferentes tratamientos.

Se realizaron evaluaciones por termogravimetría con el objetivo de determinar la estabilidad térmica de las fibras tratadas. Se empleó un analizador termogravimétrico Shimadzu

Simultaneous DTA-TG 50. Las medidas fueron llevadas a cabo desde 30 °C a 600 °C, con una velocidad de 10 °C/min y empleando atmósfera de aire (40 mL/min).

Preparación del Material Compuesto

Las mezclas de Biocycle B1400-2 con las fibras tratadas se realizaron en una mezcladora Brabender Plasta-Corder, a una temperatura de 165 °C, por 5 minutos y a 60 rpm. El contenido de fibra fue del 9 % m/m. Se moldearon probetas de las mezclas utilizando una prensa calefaccionada a 175 °C.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para investigar la interacción fibra-matriz, se examinaron con un microscopio electrónico (Phillips SEM 505) las fracturas frágiles de las probetas (sumergidas en nitrógeno líquido) de B1400-2 reforzadas con fibras de cáñamo.

Resultados

La Figura 1 muestra los espectros ATR-FTIR de las fibras sin tratamiento (a) y sin tratamiento acetiladas (b). En el espectro correspondiente a la fibra sin tratamiento (no acetilada) se observa un pico de absorbancia de muy baja intensidad a 1730 cm^{-1} , asignado principalmente al estiramiento C=O de los grupos carboxilos y acetilos de la hemicelulosa y también a grupos presentes en la lignina [13]. La aparición de un intenso pico en esta zona en el espectro de la fibra acetilada (1730 cm^{-1}), indica que los grupos acetilos están involucrados en una unión éster con los grupos hidroxilos de las fibras. Si los grupos acetilos estuviesen en la forma de ácido, el estiramiento C=O debería aparecer por debajo de 1720 cm^{-1} en el caso de dímeros y a aproximadamente 1760 cm^{-1} en el caso de monómeros [13]. Además, debido a la alta reactividad del anhídrido acético es muy poco probable que los grupos acetilos aparezcan de esta forma. La reacción de esterificación es confirmada por la aparición del pico a 1230 cm^{-1} , atribuido al estiramiento C-O de los acetatos. La fuerte absorción entre 3000 y 3700 cm^{-1} en los dos espectros es asignada a los grupos hidroxilos de las fibras. Puede observarse que este pico disminuye como consecuencia de la esterificación, para el caso de la fibra acetilada. En la Figura 2 se muestran los espectros ATR-FTIR de las fibras, luego de los diferentes tratamientos. En el espectro de la fibra sin tratamiento previo (Fig. 2a) puede observarse un pico de muy baja intensidad alrededor de 1730 cm^{-1} , asignado a la hemicelulosa y a la lignina [13]. La intensidad de este pico es menor para el caso de las fibras sometidas a los tratamientos de desengrasado y, prácticamente no se detecta, en el caso de mercerización (tratamiento alcalino). Esto indica que, tanto la hemicelulosa como la lignina (que mantienen unidas las microfibras de celulosa), son eliminadas parcialmente con estos tratamientos [13]. La Figura 2e muestra el espectro de la fibra lavada, desengrasada, con tratamiento alcalino y

acetilada. Se observa un aumento en los picos de absorción a 1730 cm^{-1} y a 1230 cm^{-1} , lo que demuestra nuevamente que los hidroxilos de la fibra reaccionaron con el anhídrido acético, formando un éster. En este caso, los picos presentan menor intensidad comparados con los picos observados en el espectro de la fibra acetilada sin tratamiento previo. Esto puede explicarse ya que, los tratamientos previos a la acetilación, eliminan principalmente la hemicelulosa y la lignina [12]. Estos compuestos contienen los grupos hidroxilos más reactivos para la acetilación. Todo lo contrario sucede con los hidroxilos de la celulosa, (altamente cristalina y con grupos menos accesibles al reactivo de acetilación). Por todo esto es que se observa una disminución en la intensidad de la señal correspondiente al grupo acetilo [11, 13]

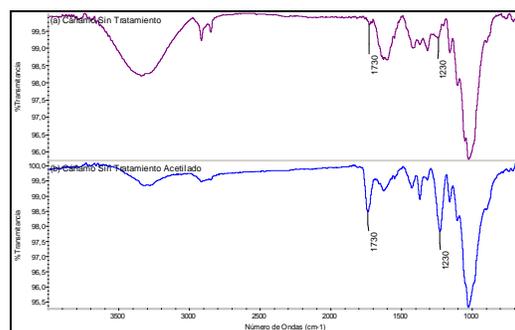


Figura 1. Espectros ATR-FTIR de las fibras sin tratamiento (a) y sin tratamiento acetiladas (b)

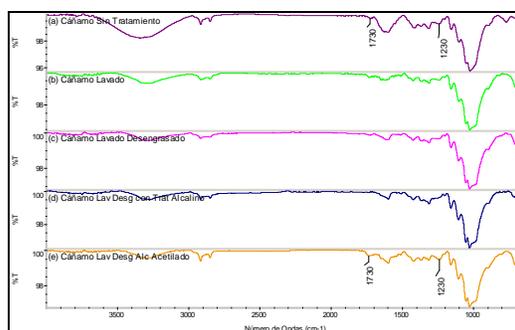


Figura 2. Espectros ATR-FTIR de las fibras lavadas (a), lavadas y desengrasadas (b), lavadas, desengrasadas y con tratamiento alcalino (c) y lavadas, desengrasadas, con tratamiento alcalino y acetiladas (d).

Las curvas obtenidas del análisis termogravimétrico de las fibras modificadas (no mostradas en este trabajo), presentan tres señales de pérdida de masa. La primera pérdida de masa se observa entre 25 y 150 °C, y puede ser asignada a la eliminación de agua (aproximadamente 5-8 %) y otros componentes volátiles. Luego, aparece una señal de pérdida de masa, que puede ser asignada a la depolimerización de la hemicelulosa o la pectina y a la descomposición de la celulosa y la lignina (entre 200 y 550 °C) [12]. La tercer señal puede ser asignada a la degradación oxidativa del residuo carbonoso (por encima de los 450 °C) [12]. La

Tabla 1 muestra las temperaturas (onset) para las señales de pérdida de masa observadas en los termogramas.

Fibras de Cáñamo	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)
Sin Tratamiento	47	314	442
Lavadas	38	327	453
Lavadas, Desengrasadas, Tratamiento Alcalino	37	335	447
Lavadas, Desengrasadas, Tratamiento Alcalino, Acetilada	35	332	448
Acetilada sin tratamiento previo	37	307	448

Tabla 1. Temperaturas (onset) de las señales de pérdida de masa por TGA.

De los resultados obtenidos puede observarse que la temperatura de descomposición de la celulosa (T₂), para las diferentes fibras tratadas, es levemente mayor que para la fibra sin tratamiento. La eliminación de compuestos no celulósicos, como la hemicelulosa y la lignina (térmicamente más inestables), mejoran la estabilidad térmica de la fibra. Sin embargo no se observan mejora alguna en la estabilidad térmica de las fibras acetiladas.

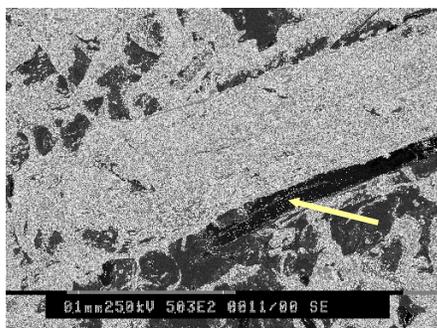


Figura 3a: Fibras de Cáñamo Lavadas

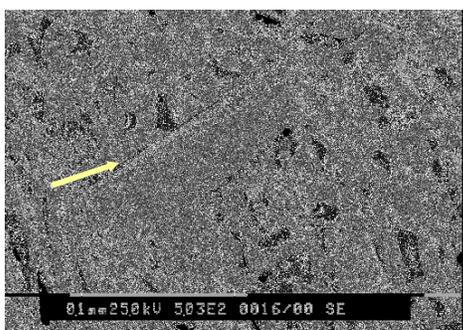


Figura 3b: Fibras de Cáñamo Lavadas, desengrasadas, con tratamiento alcalino

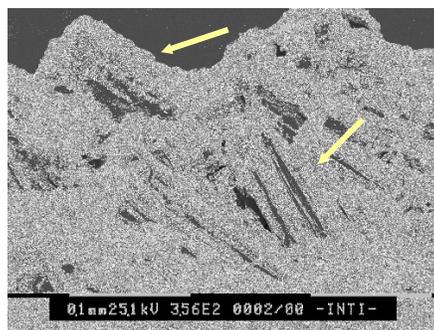


Figura 3c: Fibras de Cáñamo Acetiladas s/tratamiento previo

En las micrografías de la superficie del material compuesto (obtenida por fractura frágil) puede observarse que, tanto en el caso de las fibras lavadas (Figura 3a), como con tratamiento alcalino (Figura 3b), los manojos de fibras aparecen arrancadas de la matriz, indicando una pobre interacción fibra-matriz. En cambio, en los compuestos a partir de PHB-PCL y fibras acetiladas (Figura 3c), se puede observar fibras individuales o manojos más pequeños, indicando mejor dispersión en la matriz, como también una mejora en la interfase entre la fibra y la matriz.

Conclusiones

Se realizaron diferentes tratamientos sobre fibras de cáñamo con el fin de modificar su superficie buscando mejorar su interacción con la matriz de PHB-PCL. Las diferentes modificaciones fueron registradas por medio de espectroscopia ATR-FTIR. Este resulta ser un método sencillo y no destructivo para seguir los cambios en las fibras. Los espectros obtenidos mostraron que la fibra fue exitosamente modificada y acetilada.

La modificación química de la fibra mejora la estabilidad térmica de las mismas. Este resultado es importante ya que permitiría evitar el deterioro de la fibra durante el proceso de obtención del compuesto por extrusión o inyección. En las micrografías obtenidas por SEM se observa una mejora en la dispersión de la fibra en la matriz de PHB-PCL luego del tratamiento químico. Sin embargo resta aun evaluar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos obtenidos para analizar si la modificación química produce una mejora en la interacción fibra-matriz.

Referencias

- [1] de Koning GJM, Lemstra PJ. Polymer 1993,34,4089.
- [2] Eschenlauer AC, Stoup SK, Srienc, Somers DA. Int. Journal of Biological Macromolecules 1996, 19, 121.
- [3] Ceccorulli G, Pizzoli M, Scandola M. Macromolecules 1992, 25, 3304.
- [4] Bibers I, Tupureina V, Dzene A. Mechanics of Composites Materials 1999, 35, 357.
- [5] Janigova I, Lacik I, Chodák I. Polymer Degradation and Stability 2002, 77, 35.
- [6] Withex RE, Hay JN. Polymer 1999, 40, 5147.

-
- [7] Godbole S, Gote S Latkar M, Chakrabarti T. *Bioresource Technology* 2003, 86, 33.
- [8] Maedawa M, Pearce R, Marchessault RH, Manley RSJ. *Polymer* 1999, 40, 1501.
- [9] Mohanty AK, Khan MA, Hinrichsen G. *Composites Science and Technology* 2000, 60, 1115.
- [10] Wong S, Shanks R, Hokzic A. *Composites Science and Technology* 2004, 64, 1321.
- [11] Mwaikambo LY, Ansell MP. *Journal of Applied Polymer Science* 2002, 84, 2222.
- [12] Ouajai, S, Shanks, RA. *Polymer degradation and Stability* 2005, 89, 327.
- [13] Tserki V, Zafeiropoulos NE, Simon F, Panayiotou C. *Composites. Part A* 2005, 36, 1110.
- [14] Rowell RM, *Journal of Wood Chemistry and Technology* 1986, 6, 427.

Para mayor información contactarse con:
nombre del autor de contacto – victorf@inti.gov.ar