

DESARROLLO DE COMPUESTOS DE ÁCIDO POLILÁCTICO Y NANOCELULOSA BACTERIANA NATIVA Y MODIFICADA SUPERFICIALMENTE MEDIANTE MEZCLADO EN FUNDIDO Y MOLDEO POR COMPRESIÓN

J. Bovi*, P. Cerrutti, C. R. Bernal, M. L. Foresti

Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN-UBA-CONICET), Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Las Heras 2214 (CP1127), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. * jbovi@fi.uba.ar

ABSTRACT

Se desarrollaron compuestos de ácido poliláctico (PLA) y nanocelulosa bacteriana (BNC) empleando una técnica de procesamiento convencional para plásticos como es el mezclado en fundido seguido de moldeo por compresión. Se comparó la dispersión de las nanofibras de celulosa alcanzada de acuerdo a: 1) las estrategias de procesamiento utilizadas (introducción directa de las BNC nativa o acetilada secas y molidas en la mezcladora, o elaboración de un *masterbatch* por evaporación del solvente previo al mezclado en fundido), y 2) la compatibilidad de las nanofibras con la matriz de PLA (BNC nativa o BNC acetilada superficialmente).

1. INTRODUCCIÓN

El desempeño de la nanocelulosa bacteriana (BNC) como refuerzo de matrices poliméricas, -como por ejemplo el PLA-, depende particularmente de su dispersión homogénea en la matriz (Dufresne, 2019). A la hora de obtener materiales compuestos del tipo PLA/BNC, los métodos de procesamiento convencionales para plásticos exigirían el secado previo de la nanocelulosa, lo cual comprometería su dispersión debido a la aglomeración irreversible de las nanofibras ("hornificación") que tiene lugar durante la deshidratación de las suspensiones acuosas de partida. Una forma de evitar la hornificación de la BNC es a través de la elaboración de un *masterbatch* por evaporación del solvente como paso previo al mezclado en fundido (Jonoobi *et al.*, 2010). Por otro lado, la incompatibilidad entre el PLA hidrofóbico y la BNC hidrofílica también dificulta la dispersión de la carga en la matriz. Una forma conocida de aumentar la compatibilidad entre los componentes es mediante reacciones de hidrofobización (por ej. acetilación) superficial de las nanofibras (Ávila Ramírez *et al.*, 2020). En este trabajo se exploran las dos estrategias (preparación de *masterbatches* e hidrofobización superficial de la BNC) con vías a mejorar la dispersión de las nanofibras de celulosa en la matriz de PLA.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de la BNC acetilada ("AcBNC"): reacción a 120°C en medio de anhídrido acético durante 1 h sin catalizador (2,5 g de BNC (peso seco) en 250 ml de anhídrido acético). Grado de sustitución obtenido = 0,2.

Elaboración de los *masterbatches*: intercambios de solvente (agua-acetona-cloroformo) de la BNC o AcBNC y posterior homogeneización de las nanofibras en contacto con el PLA disuelto en cloroformo, para alcanzar una concentración final de nanocelulosa en los *masterbatches* del 16,7% p/p. Evaporación del solvente a temperatura ambiente por 48 h y luego a 60°C durante 20 días, seguido de molienda.

Preparación de los compuestos: mezclado en fundido de cada *masterbatch* con PLA ("MB") y de BNC o AcBNC secas y

molidas con PLA ("directo") a 170°C y 50 rpm durante 8 min en una mezcladora intensiva Brabender Plasticorder, para alcanzar una concentración final de nanocelulosa en los compuestos del 1% p/p. Moldeo por compresión a 170°C sin presión por 8 min y luego a 170°C y 2 MPa durante 5 min.

Caracterización de los compuestos: determinación de transmitancia de la luz a 800 nm en un espectrofotómetro UV/VIS T80+ PG Instruments Ltd. y de las propiedades de tracción en un dinamómetro Instron 5982 a 5 mm/min (ASTM D638).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **Figura 1** se observa la dispersión deficiente de las nanofibras de celulosa en la matriz en los compuestos en los que se las introdujo secas directamente en la mezcladora (PLA/BNC "directo" y PLA/AcBNC "directo"). Independientemente de la polaridad superficial de las nanofibras de celulosa incorporadas, se observan agregados del orden de los 0,5 milímetros. En este caso, la aglomeración irreversible de la BNC y de la AcBNC que tuvo lugar durante la deshidratación de las suspensiones acuosas en las que se las obtuvo, no pudo revertirse durante el mezclado, impidiendo una adecuada dispersión de las nanofibras en la matriz de PLA. Los compuestos en los que se elaboró un *masterbatch* previo al mezclado en fundido (PLA/BNC "MB" y PLA/AcBNC "MB"), en cambio, exhiben una mejor dispersión de las nanocelulosas en la matriz.

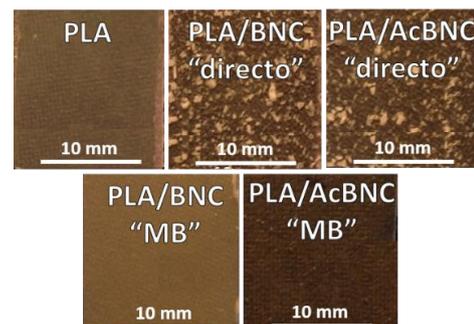


Figura 1. Imágenes de los compuestos obtenidos

En la **Tabla 1** se presentan los valores de transmitancia a 800 nm (Sucinda *et al.*, 2021). Los compuestos en los que se agregaron las nanofibras secas y molidas de forma directa a la mezcladora (PLA/BNC “directo” y PLA/AcBNC “directo”) exhiben valores de transmitancia menores que el PLA puro debido a la desviación de la luz causada por los aglomerados presentes, tanto al emplear BNC nativa como acetilada. Por otro lado, en los compuestos en los que se desarrolló previamente el *masterbatch* por evaporación del solvente con homogeneización intermedia (PLA/BNC “MB” y PLA/AcBNC “MB”), a pesar de no encontrarse aglomerados observables a simple vista en ninguno de los dos casos, en la medición de transmitancia a 800 nm se obtuvieron resultados diferentes. En primer lugar, el empleo de BNC nativa (PLA/BNC “MB”) redundó en compuestos con transmitancia significativamente reducida respecto de la matriz de PLA. Esto puede asociarse a que, si bien la estrategia del *masterbatch* fue útil para reducir la hornificación de las nanofibras durante el secado, su baja compatibilidad con el PLA aún favoreció su aglomeración, dando lugar a fenómenos de dispersión de la luz. Así mismo, el hecho que la transmitancia de los compuestos PLA/BNC “MB” es aún menor que la medida en el caso de los compuestos PLA/BNC “directo” podría estar asociado a una mejor distribución de las nanofibras en el primer caso, mientras que en el sistema PLA/BNC “directo” probablemente la transmitancia medida resulta de un promedio de regiones con agregados de BNC y otras sin presencia alguna de refuerzo con la transmitancia propia del PLA puro.

Por otra parte, y en contraposición con el mínimo de transmitancia medido para los compuestos PLA/BNC “MB”, los compuestos en los que se empleó el *masterbatch* de BNC acetilada (PLA/AcBNC “MB”) registraron la máxima transmitancia, siendo ésta similar a la del PLA puro. Lo anterior sugiere la utilidad de una estrategia combinada de hidrofobización superficial de las nanofibras que mejore la compatibilidad con el PLA, y de la preparación de un *masterbatch* que limite la hornificación de la nanocarga. Esta estrategia doble permitió obtener una dispersión más adecuada de la carga en la que los eventos de dispersión de la luz se redujeron considerablemente (Ávila Ramírez *et al.*, 2020).

Tabla 1. Transmitancia (medida a 800 nm) de los compuestos obtenidos

	PLA	PLA/BNC “directo”	PLA/AcBNC “directo”	PLA/BNC “MB”	PLA/AcBNC “MB”
Transmitancia de la luz a 800 nm (%)	68,40	57,87	47,76	32,94	64,56

En cuanto a las propiedades mecánicas de los compuestos (**Tabla 2**), aquellos obtenidos por mezclado directo de las nanofibras secas con el PLA (PLA/BNC “directo” y PLA/AcBNC “directo”) presentan valores de resistencia significativamente menores respecto de la matriz, un resultado esperable en

función de la mala dispersión en la matriz de las cargas aglomeradas durante el secado. En cambio, la incorporación de las nanofibras de celulosa a través de los *masterbatches* obtenidos por evaporación del solvente permitió recuperar la resistencia del PLA de partida. Por otro lado, no se observan diferencias significativas entre los valores de rigidez y ductilidad para los distintos sistemas.

Estos resultados sugieren que a los efectos de mejorar las propiedades mecánicas del PLA se deberá evaluar el agregado de contenidos superiores de nanofibras de celulosa acetiladas superficialmente, incorporadas éstas siguiendo la estrategia del *masterbatch* previo.

Tabla 2. Propiedades de tracción de los compuestos obtenidos

	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Deformación a la rotura (%)
PLA	1,95 (0,25)	63,96 (2,63)	5 (0,5)
PLA/BNC “directo”	1,87 (0,21)	51,54 (5,23)	4 (0,7)
PLA/AcBNC “directo”	1,84 (0,25)	51,88 (5,20)	4 (0,6)
PLA/BNC “MB”	2,24 (0,45)	62,94 (1,94)	4 (0,6)
PLA/AcBNC “MB”	1,87 (0,23)	63,08 (1,56)	5 (0,4)

4. CONCLUSIÓN

La elaboración de *masterbatches* por evaporación del solvente previo al procesamiento en fundido constituye una buena estrategia para evitar la hornificación de las nanofibras de celulosa y facilitar su dispersión en la matriz de PLA. Del mismo modo, la hidrofobización superficial de la BNC aumenta la compatibilidad entre las fases, tal como se deduce de la transmitancia (medida a 800 nm) de los *films* obtenidos. El hecho de no haber encontrado mejoras notables en las propiedades mecánicas se atribuye a que la concentración de nanofibras no fue suficiente. Con la intención de obtener compuestos con mejores propiedades mecánicas que el PLA original, actualmente se está trabajando en la introducción de mayores contenidos de nanofibras empleando las estrategias de procesamiento y compatibilización entre fases presentadas en este trabajo.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Ávila Ramírez J. A., Bovi, J., Bernal, C., Errea, M. I., Foresti, M. L., *Journal of Polymers and the Environment*, (28), pp. 61-73, 2020.
- Dufresne, A., *Current Forestry Reports*, (5), pp. 76-89, 2019.
- Jonoobi, M., Harun, J., Mathew A. P., Oksman, K., *Composites Science and Technology*, (70), pp. 1742-1747, 2010.
- Sucinda, E. F., Abdul Majid, M. S., Ridzuan, M. J. M., Chenga, E. M., Alshahrani, H. A., Mamata, N., *International Journal of Biological Macromolecules* (EN PRENSA), 2021.