

PROJETO DE PESQUISA

Implementação do Laboratório de Processamento de Polímeros Biodegradáveis

Pesquisador Responsável: Guilhermino José Macêdo Fachine

Agosto de 2011

São Paulo / SP

RESUMO DO PROJETO INICIAL

O crescente uso de materiais plásticos frente aos outros tipos vem causando um aumento deste resíduo sólido em aterros, lixões e até mesmo em ruas e rios devido ao descarte inapropriado. Como alternativa para solucionar o problema ambiental, os plásticos biodegradáveis têm alcançado uma posição de destaque na comunidade acadêmica e industrial. Contudo, os polímeros biodegradáveis apresentam uma demanda muito pequena no mercado mundial, seja por propriedades que não atendem os requisitos necessários para um determinado produto ou por problemas no seu processamento. Este projeto tem como objetivo a implementação do laboratório de processamento de polímeros biodegradáveis, e terá como principais funções à otimização do processamento de polímeros biodegradáveis (homopolímeros, blendas e nanocompósitos) e melhoria das propriedades destes polímeros a fim de obter produtos de boa qualidade na forma de filmes obtidos por extrusão plana e tubular, preparação de blendas e compósitos, como também o estudo da degradação térmica dos polímeros biodegradáveis durante processamento.

Palavras chave: Polímeros biodegradáveis; Processamento; Blendas, Compósitos, Biodegradabilidade.

1.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O tema processamento de polímeros é extensivamente encontrado em literatura especializada (referências), dentre os diversos tipos de processamento encontram-se a moldagem por injeção, extrusão (plana, tubular e para perfis), moldagem por compressão, rotomoldagem, termoformagem, entre outros mais específicos. A maioria dos processos de moldagem de polímeros necessita-se que estes sejam submetidos a temperaturas acima da temperatura de fusão aliado a altas taxas de cisalhamento. No caso dos polímeros biodegradáveis, isto pode ser um grande risco para integridade estrutural, uma vez que estes normalmente são muito sensíveis a altas temperaturas e elevadas taxas de cisalhamento, levando a uma diminuição da massa molar.

A partir do exposto acima, serão apresentados alguns estudos sobre processamento de polímeros biodegradáveis, alguns deles estarão ligados a obtenção do amido termoplástico (TPS), o qual é um dos objetivos principais deste projeto, bem como apresentar também alguns trabalhos que evidenciam metodologias atualizadas na preparação de blendas e compósitos a base de polímeros biodegradáveis.

1.1 Obtenção do amido termoplástico (TPS)

Dentre os polímeros biodegradáveis o amido é um dos mais explorados, apesar sua desvantagem de ser solúvel em água, o que o torna restrito para algumas aplicações. O amido granular não possui características de um polímero termoplástico, para tal o mesmo deve ser submetido a pressão, cisalhamento e temperaturas na faixa de 90-180°C, na presença de algum plastificante, que pode até mesmo ser a água. As cadeias de amilose e amilopectina que estavam intercaladas e numa forma semi-cristalina são destruídas quando o mesmo é fundido, a esse material denomina-se Amido Termoplástico (TPS) ou amido desestruturado ou amido plastificado (AVEROUS; 2004).

Diversas são as técnicas de obtenção o TPS, tais como extrusão, injeção e misturadores internos. Alguns autores utilizam os misturadores internos para preverem tempo, temperatura e taxas de cisalhamentos adequados para obtenção do TPS. Bousmina et al. (1999) exemplifica através um de um gráfico (ver Figura 1) o que acontece com os polímeros quando inseridos dentro de um misturador interno. A completa desestruturação do amido acontecerá no momento em que o torque atinge um estágio estacionário.

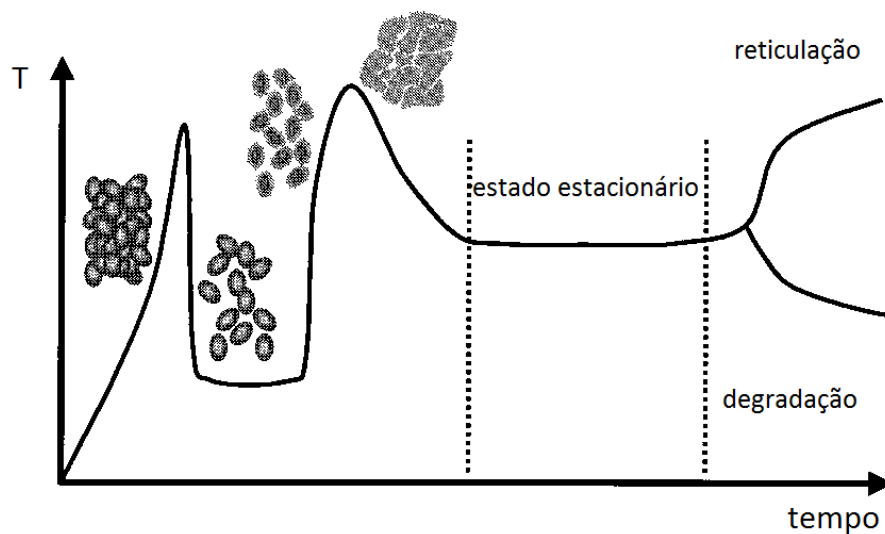


Figura 1 – Variação do torque de uma amostra polimérica em função do tempo de mistura em um misturador interno (BOUSMINA et al.; 1999)

Durante o processo de obtenção do TPS algumas variáveis devem ser estudadas, uma delas é o efeito do plastificante. Esse é de fundamental importância, pois o amido apresenta temperatura de fusão acima da sua temperatura de degradação, logo, a inserção do plastificante faz com que a temperatura de fusão do amido seja diminuída. Os plastificantes mais usados na produção do TPS são a água e o glicerol. A presença do plastificante diminui os valores de taxa de cisalhamento necessários para completa destruição da estrutura granular do amido (CORRADINI et al.; 2007). O grau de desestruturação do amido também é fortemente influenciado pela temperatura e taxa de cisalhamento utilizados no processamento do amido. Verifica-se que o aumento da temperatura e da velocidade de rotação dos rotores de um misturador interno facilita o processamento, induzindo a torques de estabilização inferiores (MITRUS; 2006). Stepto (2006) estudou o processamento do amido termoplástico, avaliando a presença da água, a variação de massa molar após processamento e o comportamento mecânico do material obtido. Pode-se notar, que comparando com os polímeros convencionais, muito ainda têm que ser estudado.

Como citado anteriormente, o amido para ser processado precisa ser transformado em amido termoplástico, diversos autores apresentam resultados sobre as diferentes técnicas de obtenção do TPS. Souza e Andrade (2000) investigaram os processos de gelatinização e extrusão do amido de milho, eles utilizaram de técnicas de

análise térmica e microscopia óptica para determinação da temperatura de gelatinização. O amido juntamente com o plastificante (glicerol) e água foram processados em extrusoras mono e dupla-rosca. Observou-se que o uso da extrusora dupla-rosca facilita a destruição da estrutura supramolecular dos grânulos do amido formando filmes translúcidos e flexíveis. Os teores de água e plastificante usados foram de 18 e 15%, respectivamente. Os parâmetros de processo foram mantidos constantes. Mitrus (2006) também estudou as condições de processamento para obtenção do TPS. Foi utilizado nesse estudo um amido proveniente da batata e glicerol como plastificante (15 a 30% em massa). A extrusora utilizada cotinha um sistema de resfriamento na matriz. Neste estudo o autor também avaliou a influência da velocidade de rotação da rosca na produção do TPS. Neste estudo observou-se que temperaturas de processamento variando em torno de 80 a 100°C com velocidade de rosca numa faixa de 80-100 rpm geraram um produto de boa qualidade sem presença de bolhas.

2.1 Blendas poliméricas biodegradáveis

Blendas poliméricas são materiais originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. O desenvolvimento de blendas poliméricas foi impulsionado por motivações de ordem econômica e técnica. Do ponto de vista econômico, a sua fabricação é um processo muito menos dispendioso do que a produção de novos polímeros. Dentre as razões técnicas, tem-se que essas misturas possuem propriedades que representam o sinergismo entre seus diferentes componentes, resultando em um material extremamente versátil com uma série de aplicações (SADI; 2010).

Em se tratando de produção de polímeros biodegradáveis obtidos por fontes renováveis ou não, encontram-se atuando diversas empresas nacionais e internacionais. Uma consequência é que atualmente um grande número de polímeros comprovadamente biodegradáveis já se encontra no mercado (BASTIOLI; 2005). Testes de perda de massa, emissão de CO₂, consumo de O₂, entre outros são os mais comuns e aceitáveis procedimentos para comprovação da biodegradabilidade dos polímeros (FECHINE et al.; 2008; WU; 2005). Limitações em sua performance e o alto custo são as maiores barreiras para sua aceitação como substituinte de polímeros não-biodegradáveis. Uma solução para melhorar algumas propriedades dos PB's é a preparação de blendas destes com outros PB's ou com polímeros convencionais (CAMPOS; 2008, PILLIN et al.;2005, GANJVAL et al.; 2004).

Estas pesquisas demonstram que além da escolha correta dos polímeros formadores das blendas, também necessita-se de agentes compatibilizantes, para que o produto final apresente propriedades mecânicas significantes.

2.2 Preparação de compósitos a base de polímeros biodegradáveis

A preparação de compósitos a partir de polímeros biodegradáveis também é uma boa solução para superar o baixo desempenho de alguns desses polímeros. Normalmente, utiliza-se de polímeros não biodegradáveis com cargas minerais ou fibras vegetais, e assim, denominam o compósito de “verde”. Contudo, uma possibilidade mais adequada é a utilização de uma matriz polimérica biodegradável com uma carga ou fibra natural. Alguns autores já iniciaram essas pesquisas, como é o caso do grupo liderado por Luc Averous (Universidade de Strasburg). Esse grupo já publicou diversos artigos na área de biocompósitos (DIGABEL, AVEROUS; 2006; CHIVRAC et al.; 2010; MARTINO et al.; 2010; MATADI et al.; 2011). Essas pesquisas envolvem biocompósitos a base de poli(ácido láctico) – PLA, poli(butileno adípico-co-tereftalato) – PBAT, poliamidas obtidas a partir de fontes renováveis, amido, entre outros polímeros biodegradáveis. Os reforços usados são desde argilas montmorilonita a fibras de celulose. Outros grupos de pesquisa também estão direcionando suas pesquisas para esta área, um exemplo disso é um grupo da Bélgica que publicou alguns trabalhos, um deles avalia a inserção de argila montmorilonita no PLA tendo como objetivo principal verificar o comportamento térmico do biocompósito (PAUL et al.; 2003). No mesmo ano outro grupo de pesquisa avaliou as propriedades mecânicas do biocompósito PLA-fibra natural (OKSMAN; 2003). Atualmente, já se encontram alguns artigos de revisão sobre biocompósitos, um exemplo é o publicado pelo grupo Sueco, que avalia os aspectos desde a concepção até a sustentabilidade desses materiais (VILAPLANA, STROMBERG, KARLSSON; 2010)

2.0 ETAPA EXPERIMENTAL

Esta etapa será dividida em temas que foram abrangidos neste projeto. Os temas são:

- Obtenção de amido termoplástico (TPS) e produção de filme a partir de extrusão plana;
- Estudo da degradação e estabilização de polímeros biodegradáveis;
- Obtenção de blendas e compósitos biodegradáveis.

As referências bibliográficas serão apresentadas em conjunto no final do relatório.

2.1 OBTENÇÃO DE AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS) E PRODUÇÃO DE FILME A PARTIR DE EXTRUSÃO PLANA

Materiais

As amostras de amido de milho utilizadas foram fornecidas pela Cornproducts Brasil.

Abaixo estão relacionados os equipamentos utilizados na composição do polímero termoplástico biodegradável à base de amido:

- Mini amassadeira Lameq – (Laboratório Semi-Industrial do Centro de Ciências Biológicas e da Saúde da UPM): Utilizada para fazer a mistura dos ingredientes da composição do amido termoplástico.

- Reômetro acoplado a uma extrusora mono-rosca HAAKE FISIONS RHEODRIVE 5000 (Laboratório de Processamento e Caracterização dos Materiais da UPM). Este equipamento foi adaptado para obtenção do amido termoplástico e com o mesmo foram feito os pellets para posterior processamento do filme de amido.

- Materiais convencionais de laboratório, béqueres, provetas, baguetas, espátulas e balanças de precisão para manipulação dos ingredientes da composição.

Métodos

Os métodos adotados para a realização deste trabalho consistiram na obtenção do amido termoplástico para processamento de filmes planos.

Obtenção do amido termoplástico (TPS)

Inicialmente as composições foram misturadas manualmente. Contudo após testes na extrusora, verificou-se que não havia homogeneidade na mistura. Devido a isso, utilizou-se de uma mini-amassadeira, e com isso a mistura tornou-se mais homogenia.

A primeira composição a ser usada foi por meio de uma pré-mistura de aproximadamente 9% de água (35,5 g), 15% de glicerol (59,2 g) e 76% de amido (300 g). Essa pré-mistura foi processada em um reômetro acoplado a uma extrusora mono-rosca HAAKE FISIONS RHEODRIVE 5000, equipada com quatro zonas de aquecimento, cujas temperaturas foram mantidas em 75, 85, 95 e 120°C, nas zonas de alimentação, compressão, controle de vazão e cabeçote, respectivamente. Foram

testadas rotações de rosca entre 20, 40, 50 rpm. Os perfis obtidos foram levados a um moinho de facas para obtenção de pellets.

No entanto, devido a problemas na qualidade dos perfis obtidos e na dificuldade de plastificação do polímero testou-se uma nova fórmula com a seguinte composição: 30% de glicerol (300g ou 237,8 ml) e 70% de amido (700g) totalizando 1 kg de mistura.

A nova mistura supracitada foi levada ao reômetro mono-rosca HAAKE FISOONS RHEODRIVE 5000, onde as temperaturas das zonas de alimentação, zona de compressão, zona de controle da vazão e cabeçote, foram reajustadas em 80, 90, 110 e 125° C, respectivamente. Novamente foram testadas três velocidades de rotação da rosca sendo as mesmas, 20, 40, 50rpm. Diferentemente do processamento anterior, foi adicionado um sistema de resfriamento do perfil extrudado onde se aplicou uma corrente uniforme de ar para resfriamento do polímero obtido. Desta forma obteve-se o amido termoplástico em forma de pellets através da passagem do perfil extrudado por um moinho de facas, ficando o material pronto para o processamento e produção do filme termoplástico.

Obtenção do filme plano

Os filmes planos foram obtidos numa microextrusora da marca AX Plásticos modelo AX 26 acoplada com matriz retangular e puxadores, como mostra a figura abaixo:



Fotografia 1 - Microextrusora modelo AX 26.

As temperaturas utilizadas neste processamento foram de 80, 100 e 125°C, respectivamente, para as zonas de alimentação, compressão e cabeçote (matriz plana). Sempre utilizando uma velocidade de rosca próxima a 60 rpm.

Após obtenção de pellets de amido termoplástico por extrusão no reômetro, com diferentes de velocidades de rotação de rosca, obteve-se os filmes planos dos quais foram feitos corpos de prova para avaliação de propriedades mecânicas.

Avaliação das propriedades mecânicas dos filmes produzidos - Ensaio de tração

Os filmes produzidos foram avaliados mecanicamente através de ensaios de tração, de acordo com a Norma ASTM D882. Os testes foram realizados a temperatura ambiente a uma velocidade de 20 mm/min., numa Máquina Universal de Ensaio da MTS modelo Q-Test.

Ensaio de Dureza

Também foram realizados testes de dureza, Shore A, para caracterização superficial dos filmes obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com relação à produção de Amido Termoplástico (TPS) em suas diversas formulações, por meio de aspecto visual e propriedades mecânicas.

A Tabela 1 apresenta as diferentes formulações utilizadas para produção do TPS, bem como o nível de facilidade de processamento de cada formulação. Como pode ser visto nessa tabela a formulação 3 foi a que demonstrou ser de mais fácil processamento, bem como, os grânulos obtidos mostraram-se bem mais homogêneos.

Tabela 1 – Composição (percentuais em massa) para obtenção de filmes de amido

Mistura	Amido (%)	Água (%)	Glicerol (%)	Tipo de mistura	Aspecto visual
1	76	9	15	manual	NH
2	76	9	15	misturador	NH
3	70	-	30	misturador	H

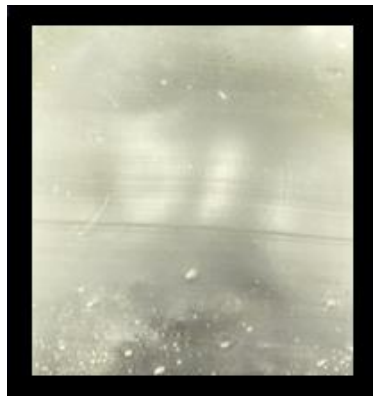
Obs: NH – não homogênea e H - homogênea

Após estudos e testes com as formulações, verificou-se que a formulação 3, com 70% de amido e 30% de glicerina obteve melhor desempenho no processamento por extrusão plana conforme visualizado a seguir:



Fotografia 2 - Modelo de filme de amido termoplástico obtido a partir da formulação 3.

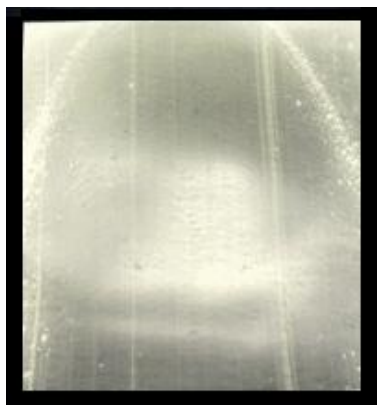
As Figuras 6, 7 e 8 a seguir apresentam os filmes processados através de extrusão plana nos quais a matéria-prima, pellets, foram previamente produzidos com velocidade de rotação de rosca iguais a 20, 40 e 50rpm, respectivamente pra filmes 1, 2 e 3.



Fotografia 3 – Filme 1 processado a partir da composição 70% amido e 30% glicerol, grânulos previamente obtidos com 20 rpm de rotação de rosca.



Fotografia 4 – Filme 2 processado a partir da composição 70% amido e 30% glicerol, grânulos previamente obtidos com 40 rpm de rotação de rosca.



Fotografia 5 – Filme 3 processado a partir da composição 70% amido e 30% glicerol, grânulos previamente obtidos com 50 rpm de rotação de rosca.

Através das tabelas a seguir, são mostrados os resultados dos ensaios de tração dos filmes de TPS. Foram realizadas análises em duas direções distintas, longitudinal, mesma direção de laminação; transversal, direção ortogonal à direção de laminação.

Corpos de prova obtidos longitudinalmente, ou seja, direção paralela à laminação, tende a apresentar menores alongamentos e menores resistências de tração em relação aos corpos de prova obtidos na direção transversal devido ao fato de que as cadeias poliméricas no sentido da laminação possuem maior grau de orientação e apresentam um pequeno grau de alongamento. Porém isto não se constitui em uma regra geral, já que fatores inerentes ao processamento como a temperatura e ajustes da mesma durante o processamento, inserção regular de material para processamento, velocidade de puxamento do filme, por exemplo, podem alterar algumas propriedades mecânicas como a dureza e a resistência mecânica.

Os resultados dos testes de tração para corpos de prova obtidos a partir do filme 1 (vide fotografia), estão apresentados abaixo na Tabela 2.

Para este filme não obteve-se um resultado esperado para resistência de tração. Esperavam-se valores maiores para corpos de prova no sentido transversal devido ao maior relaxamento natural das macromoléculas e, conforme visto na tabela, houve uma aproximação dos valores apresentados. Tal evidência apontada por estes resultados mostram que para esta velocidade a plastificação do amido não foi totalmente homogênea, ou seja, na plastificação adequada do material porque não houve

rompimento completo dos grânulos de amilopectina presentes no amido que ocasionou a não homogeneidade do material em toda sua extensão.

Tabela 2 – Resultados dos ensaios de tração para o filme 1.

Corpos de prova no sentido longitudinal		
Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento total (%)
1	6,3	15,8
2	7,3	21,8
3	6,5	22,7
4	6,9	20,7
5	7,7	24,4
6	6,6	26,3
<i>Média</i>	6,9	22
<i>Desvio padrão</i>	0,5	3,3
Corpos de prova no sentido transversal		
1	7	22,2
2	6,4	25,8
3	6,8	25
4	7,1	22,8
5	6,8	25,1
6	6,5	24,8
<i>Média</i>	6,8	24,3
<i>Desvio padrão</i>	0,2	1,3

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de dureza. Variações nos valores de dureza (desvio padrão um pouco alto) podem ser explicadas pela diferença de homogeneidade do filme provocada por possíveis falhas na inserção de material para processamento, ou pela pouca plastificação do amido, uma vez que o processo foi realizado em extrusora mono-rosca, cujas taxas de cisalhamento podem ser um pouco inferiores que a necessária para o completo fenômeno de plastificação.

Tabela 3 – Valores de Dureza (Shore A) para o filme 1.

Amostra	Dureza (Shore A)
1	86,5
2	74
3	63,5
4	59,5
5	83,5
6	73
<i>Média</i>	73,3
<i>Desvio padrão</i>	9,7

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de tração para o filme 2 (vide fotografia 5). Pode ser visto que valores mais altos para tensão na ruptura, enquanto que o valor de alongamentos máximo foi relativamente inferior. Isso pode ser um reflexo de uma melhor homogeneização da mistura, como também melhor plastificação do amido. No caso dos resultados de dureza (Tabela 5), observa-se que houve uma pequena diminuição nos valores quando comparados com o filme 1. Isto novamente pode comprovar a melhor plastificação do amido. Essa melhor plastificação, provavelmente, foi devido ao aumento da rotação da rosca durante a produção dos grânulos, ou seja, de 20 para 40 rpm.

A Tabela 6 e 7 apresentam os resultados obtidos para o filme 3 com relação a ensaios de tração e dureza, respectivamente. Os resultados apresentados nessas tabelas indicam um pequeno aumento nos valores de tensão na ruptura em ambas as direções, contudo perdendo um pouco nos valores de deformação. O resultado para dureza também apresenta-se um pouco inferior aos demais filmes. Novamente, esses dados podem estar indicando uma melhor plastificação do amido.

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de tração para o filme 2.

Corpos de prova no sentido longitudinal		
Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento total (%)
1	7,1	26,3
2	7,2	19,9
3	8,8	17,7
4	7,3	17,3
5	8,4	16,3
6	7,8	22,8
Média	7,8	20,0
Desvio padrão	0,6	3,8

Corpos de prova no sentido transversal		
Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento total (%)
1	8,2	19,8
2	6,4	10,1
3	8,3	17,1
4	6,8	17,9
5	8,2	23,5
6	5,9	16,2
Média	7,3	17,4
Desvio padrão	1	4

Tabela 5 – Valores de Dureza (Shore A) para o filme 2.

Amostra	Dureza (Shore A)
1	73
2	66,5
3	70
4	75,5
5	65
6	56,5
Média	67,8
Desvio padrão	6,2

Tabela 6 - Resultados dos ensaios de tração para o filme 3.

Corpos de prova no sentido longitudinal		
Amostra	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento total (%)
1	9,1	13,2
2	6,7	14,7
3	6,6	14,3
4	7,2	13
5	8,6	20
6	7,9	22,2
Média	7,7	16,2
Desvio padrão	0,9	3,8
Corpos de prova no sentido transversal		
1	8,0	23,8
2	9,6	18,6
3	8,4	18,5
4	7,6	19,4
5	8,3	26,6
6	6,8	22,7
Média	8,1	21,6
Desvio padrão	0,8	3

Tabela 7 – Valores de Dureza (Shore A) para o filme 3.

Amostra	Dureza (Shore A)
1	72
2	79,5
3	60,5
4	60,5
5	62,5
6	58,5
Média	65,6
Desvio padrão	7,6

CONCLUSÕES

Composições contendo amido, glicerol e água, com percentuais em massa de 76, 15 e 9% respectivamente, sendo o glicerol e a água agentes de plastificação, mostraram-se insatisfatórias para processamento de filmes planos porque não houve o rompimento dos grânulos de amilopectina da estrutura do amido originando um filme com características físicas inferiores nos quesitos resistência mecânica e dureza.

Para que estas composições apresentassem desempenho satisfatório seriam necessárias temperaturas mais elevadas de processamento para garantir melhores plastificações tanto nas misturas 1 como na 2. Outro fator importante é o processo de mistura dos componentes das formulações. Foi verificado que o tipo de mistura 1, feita manualmente, apresentou problemas quanto a heterogeneidade.

A terceira e última mistura processada, utilizando a composição 70% amido e 30% glicerol mostrou-se superior não só no aspecto visual, mas também no que diz respeito a uniformidade, transparência e facilidade de processamento facilitadas pela melhor atuação do glicerol como lubrificante e agente para romper os grânulos de amilopectina garantindo melhor plastificação em relação às duas formulações anteriormente processadas para obtenção de matéria-prima.

No processamento dos filmes planos verificou-se melhor desempenho quando utilizou-se grânulos obtidos em extrusão com velocidade de rosca igual a 50rpm, cujos valores de tensões de ruptura e alongamento percentual dos corpos de prova analisados nas direções longitudinal e transversal mostraram resultados satisfatórios.

O principal objetivo deste estudo foi alcançado e instiga a novos questionamentos sobre processamento, caracterização, testes de biodegradabilidade e também a possibilidade de se adicionar outros componentes para otimizar as propriedades físico-químicas e mecânicas deste material.

Acredita-se que este polímero, que vem sendo estudado nos mais diversos laboratórios de pesquisa, possa ser o iniciador de uma nova era na produção de utensílios que promovam uma redução significativa nos consumos de energia, de recursos não-renováveis bem como na substituição de materiais que prejudiquem, de alguma forma, o meio ambiente.

2.2 - ESTUDO DA DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

2.2.1 Estudo da degradação do Ecobras

As principais aplicações para polímeros biodegradáveis (PB's) incluem materiais para embalagens (sacolas, papel para embrulho, recipientes para comidas, papel laminado), não-tecidos descartáveis, produtos higiênicos (fraldas descartáveis, chumaço de algodão), bens consumíveis (acessórios de mesa de “fast-food”, depósitos, brinquedos, aparelho de barbear descartável, etc.) e utensílios agrícolas (filmes para recobrimento de plantação, contêineres para germinação de sementes) (FRANCHETTI, MARCONATO; 2006; FECHINE, 2010). Isso faz com que a comunidade associe os polímeros biodegradáveis como produtos descartáveis com curto ciclo de vida (BASTIOLI, 2005). Aqui é importante ressaltar que os polímeros biodegradáveis se decompõem em ambientes apropriados (na presença de microorganismo, pH adequado, umidade, etc) e que apenas o descarte em qualquer local não garante a sua total decomposição. Outro ponto que deve ser lembrado é que não necessariamente o uso de polímeros biodegradáveis deve estar ligado a aplicações de ciclos de vida curtos, pois estes materiais podem durar anos sem se decompor contanto que não estejam expostos a condições para tal. O que deve definir a aplicação destes polímeros são suas propriedades físicas e químicas, e a sua biodegradabilidade será apenas um fator favorável para determinadas finalidades. Nos dias atuais, a população em geral, a comunidade acadêmica e as indústrias estão se adaptando aos plásticos biodegradáveis, além de rever os conceitos relativos a eles, por que num futuro muito próximo a presença destes poderá ser não só uma saída para a diminuição do acúmulo de material plástico em lixões, mas também uma alternativa de substituição dos plásticos não-biodegradáveis.

A partir do exposto, nota-se que existe um grande campo de desmistificações na área de polímeros biodegradáveis, um deles é o uso dos mesmos em situações que não necessariamente exijam a sua biodegradabilidade, e com isso a necessidade do uso de aditivos estabilizantes para aumentar o seu tempo de vida útil, similar ao que acontece com os polímeros convencionais. Com isso, após o uso destes materiais existe a possibilidade de reciclá-los mecanicamente sem grandes danos em suas propriedades, evitando assim que a energia contida nesses polímeros (matéria-prima, síntese e processamento) não seja desperdiçada com apenas um uso. Sendo sua principal característica – biodegradabilidade, apenas acionada quando estes forem devidamente

descartados em locais apropriados. Diante destas prerrogativas este projeto propõe-se avaliar a degradação termo-mecânica da blenda poli(butileno adípico-co-tereftalato)/Amido por meio de repetidas extrusões. A idéia é avaliar o mecanismo de degradação desse material para em um estudo posterior estudar os tipos e quantidades de estabilizantes térmicos para evitar a degradação durante o processamento e aumentar a vida útil do material. A avaliação do mecanismo de degradação deste material foi realizada por meio de medidas de Índice de Fluidez (MFI) e massa molar (SEC).

Experimental

A blenda poli(butileno adípico-co-tereftalato)/Amido foi cedida pela BASF. Essa blenda é obtida por extrusão reativa, ou seja, as cadeias do amido são ligadas quimicamente nas cadeias do (espera-se que quase em sua totalidade) (RAQUEZ, NARAYAN, DUBOIS; 2008). As repetidas extrusões foram realizadas em um reômetro de torque acoplado a uma extrusora mono-roscas (Haake Fisions Rheodrive 5000). Três perfis de temperatura foram utilizados:

1. 130, 140, 150 e 160 °C;
2. 140, 150, 160 e 170 °C;
3. 150, 160, 170 e 180 °C.

Em cada perfil de temperatura foram realizados cinco ciclos de extrusão, sendo mantida em todos os ciclos uma velocidade de rotação da rosca igual a 60 rpm. Inicialmente todo o material foi secado em estufa por 3 horas a 60 °C.

Os ensaios de MFI foram realizados em um plastômetro da marca Tinius Olsen, utilizando uma temperatura igual a 180 °C e um peso de 2,16 kg. As medidas de massa molar foram realizadas em um cromatógrafo de exclusão por tamanho da marca Viscotek, a uma temperatura de 40°C e detector de índice de refração. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio, utilizando clorofórmio como eluente a uma taxa de 1,0 ml/min. Padrões de poliestireno foram usados para obter a curva de calibração.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados de MFI para os diferentes perfis de temperatura e número de ciclos de extrusão. O primeiro perfil de temperatura usado não conduziu a variações significativas nos valores de MFI após subseqüentes ciclos de extrusão. No caso dos 2º e 3º perfis observa-se que após a primeira extrusão o valor de MFI tende a diminuir, e esta diminuição se acentua quanto maior forem as temperaturas de processamento. Provavelmente, após a primeira extrusão o plastificante presente no amido é degradado e deixa de cumprir sua função de plastificante (temperaturas de

processamento usadas são suficientes para que ocorra esse fenômeno), e com isso a fluidez do material é diminuída. Contudo, após novos ciclos de extrusão, o valor do MFI para o 2º e 3º perfis tendem a aumentar. Isso pode ser uma demonstração de degradação do copoliéster presente na blenda. Este fenômeno foi bem mais significativo para o 3º perfil, ou seja, maiores temperaturas.

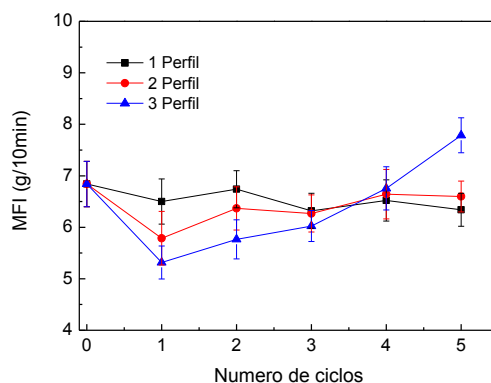
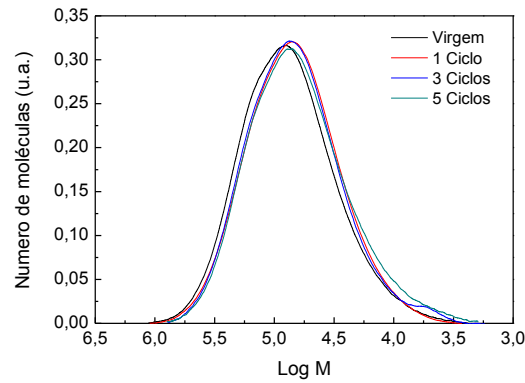


Figura 1 – Valores de MFI da blenda poli(butileno adípico-co-tereftalato)/amido submetidas a diferentes perfis de temperatura e ciclos de extrusão.

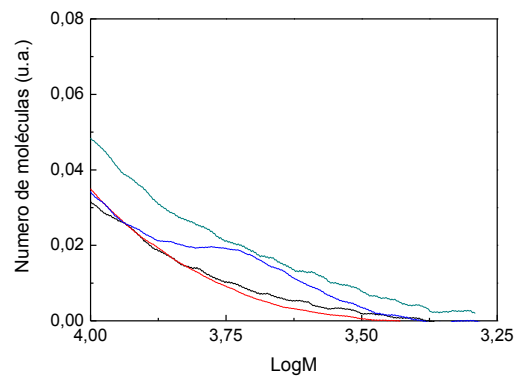
A partir do exposto anteriormente, escolheu-se apenas a amostra que foi processada com o 3º perfil de temperatura para as análises por SEC. A Figura 2 apresenta as curvas obtidas por meio das análises por SEC da amostra processada com o 3º perfil de temperatura. Como pode ser visto na Figura 2a, o deslocamento da curva depois de seguidos ciclos de extrusões para massas molares inferiores foi bem pequeno. Esse deslocamento pode ser mais bem avaliado na Figura 2b. Nesta Figura observa-se que as curvas referentes às amostras processadas após 3 e 5 ciclos de extrusão apresentam uma aumento na concentração de moléculas de massa molar menores, ficando bem visível um pequeno “ombro” para amostra após 3 ciclos, e uma deslocamento mais significativo da curva para amostras após 5 ciclos quando comparadas com a amostra virgem. Aqui vale ressaltar que apenas as cadeias de copoliésteres foram avaliadas, ou aquelas cadeias em que o amido apresentava-se ligado quimicamente a elas, já que o amido é insolúvel em clorofórmio.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos a partir das curvas de distribuição de massa molar, massa molar numérica e ponderal médias, polidispersão e número de cisões da blenda poli(butileno adípico-co-tereftalato)/amido submetidas a subseqüentes ciclos de extrusão utilizando o perfil 3 de temperaturas. Nesta tabela observa-se um valor decrescente para \bar{M}_n e \bar{M}_w , contudo, a polidispersão apresenta um pequeno

aumento. Esse comportamento é característico de degradação por cisão de cadeias. Esse fato é confirmado pelo número de cisão de cadeias apresentado na mesma tabela. Resultados similares foram obtidos para blenda poli(butileno adípico-co-tereftalato)/PLA, indicando uma tendência para reações de cisão molecular (FRANCESCA, COLTELLI, BRONCO; 2009).



(a)



(b)

Figura 2 – Curvas de distribuição de massa molar da blenda poli(butileno adípico-co-tereftalato)/amido submetidas a subseqüentes ciclos de extrusão utilizando o perfil 3 de temperaturas (a), região de massas molares baixas ampliada (b).

Tabela 8 – Valores de massa molar numérica e ponderal médias, polidispersão e número de cisões da blenda poli(butileno adípico-co-tereftalato)/amido submetidas a subseqüentes ciclos de extrusão utilizando o perfil 3 de temperaturas.

Amostra	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PD	Nº de cisões
Virgem	51.000	114.000	2,2	-
Após 1 Ciclo	48.100	103.300	2,2	1,06
Após 3 Ciclos	45.400	102.000	2,2	1,12
Após 5 Ciclos	39.700	97.500	2,4	1,28

Conclusões

A partir dos objetivos propostos pode-se avaliar que o processo de degradação termo-mecânica da blenda poli(butileno adípico-co-tereftalato)/Amido apresenta dois diferentes estágios: perda de plastificante presente no amido e cisão molecular das cadeias do co-poliéster. Isto pode ser afirmado uma vez que as medidas de IF e massa molar corroboraram na explicação deste fenômeno. Esses resultados indicam que apenas medidas de massa molar não seriam suficientes para entender o comportamento desta blenda quando submetidas a múltiplos ciclos de extrusão, ou seja, a perda do plastificante foi apenas observada pelas medidas de IF.

2.2.2 Estudo da Degradação do Ecoflex e PLA

A mesma motivação que levou o estudo da degradação do Ecoflex durante o seu processamento, conduziu ao estudo da degradação do Ecoflex e PLA. Os polímeros biodegradáveis utilizados nesse trabalho foram o poli(ácido láctico) – PLA e o poli(butileno adípico-co-tereftalato) – PBAT, este último gentilmente doado pela BASF. As repetidas extrusões foram realizadas em um reômetro de torque acoplado a uma extrusora mono-rosca (Haake Fisions Rheodrive 5000). No caso do PBAT foram usados os seguintes perfis de temperatura:

1. 150, 160, 170 e 180 °C;
2. 160, 170, 180 e 190 °C;
3. 170, 180, 190 e 200 °C.

Para o PLA os perfis de temperatura foram os seguintes:

1. 170, 180, 190 e 200 °C;
2. 180, 190, 200 e 210 °C;
3. 190, 200, 210 e 220 °C.

Em cada perfil de temperatura foram realizados cinco ciclos de extrusão, sendo mantida em todos os ciclos uma velocidade de rotação da rosca igual a 60 rpm. Inicialmente o PLA foi secado em estufa por 3 horas a 100 °C, enquanto o PBTA foi secado em estufa por 3 horas a 60 °C.

Os ensaios de MFI foram realizados em um plastômetro da marca Tinius Olsen, utilizando temperaturas iguais a 190 e 180 °C, para o PLA e PBAT, respectivamente, ambos com um peso de 2,16 kg. O processo de secagem também foi mantido durante os ensaios de MFI.

Resultados e Discussão

A Figura 3 apresenta os resultados de MFI para os diferentes perfis de temperatura e número de ciclos de extrusão do PBAT. Como pode ser visto nesta figura, logo após a primeira extrusão o valor de MFI tende a aumentar, e este aumento se acentua quanto maior forem as temperaturas de processamento. Esse mesmo comportamento pode ser observado para o PLA, como pode ser observado na Figura 4. Ao se avaliar o material virgem e após 5 ciclos de extrusão no mais alto perfil de temperatura, o PBAT apresenta um aumento de MFI de em torno de 17% e o PLA próximo a 58%. Em ambos os casos as temperaturas das zonas da extrusora do 1° para o 3° perfil aumentaram individualmente em 20 °C. A partir desses dados nota-se a maior sensibilidade do PLA ao processo de extrusão quando comparado ao PBAT. Contudo, em ambos os casos verifica-se a necessidade da utilização de estabilizantes térmicos (antioxidantes primários e secundários) para evitar a queda na massa molar desses polímeros e com isso obter-se produtos com propriedades finais similares ao material como recebido. Aqui vale ressaltar que a extrusora utilizada neste trabalho é um extrusora monorosca de laboratório, com isso o tempo de residência e taxa de cisalhamento são bem inferiores as utilizadas nas indústrias transformadoras.

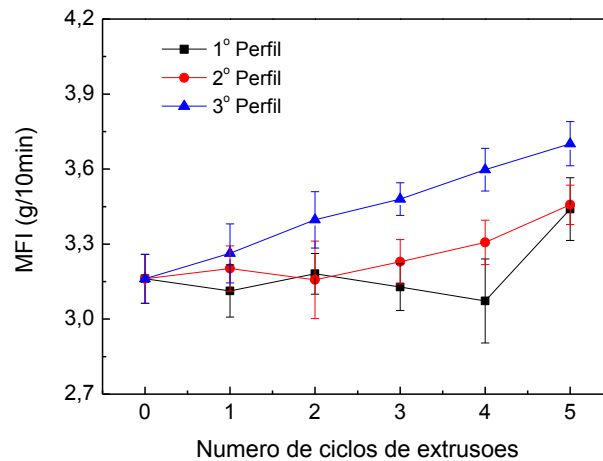


Figura 3 – Valores de MFI do PBAT submetidos a diferentes perfis de temperatura e ciclos de extrusão.

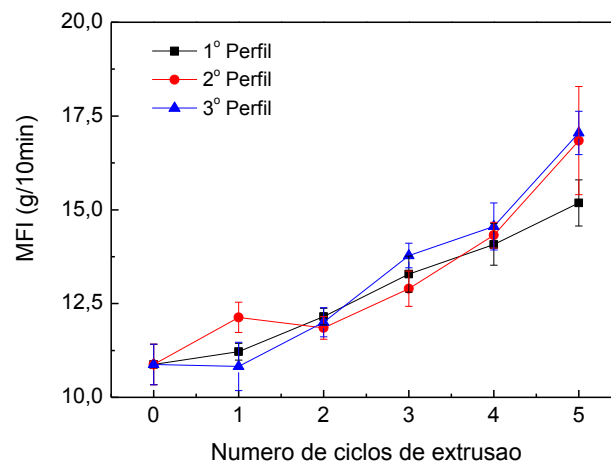


Figura 4 – Valores de MFI do PLA submetidos a diferentes perfis de temperatura e ciclos de extrusão.

Conclusões

A partir dos objetivos propostos pode-se avaliar o processo de degradação termo-mecânico dos polímeros biodegradáveis PLA e PBAT por meio de Medidas de Índice de Fluidez. Os resultados demonstraram que ambos os polímeros são sensíveis a mudanças de temperatura e a seguidos ciclos de extrusão, que como consequência, um aumento na fluidez do material é observado. Fica claro que não só os polímeros convencionais precisam de aditivação para processamento, mas polímeros biodegradáveis também deverão está inseridos nesta classe de materiais com o intuito de

manter suas características originais e gerar produtos de alta qualidade. As análises de massa molar estão em andamento, e só assim, poderá ter conclusões mais efetivas sobre a degradação desses materiais.

No momento, os alunos que estão nestas pesquisas estudam meios de estabilizar termicamente esses polímeros (Ecobras, Ecoflex e PLA) através de aditivos termoestabilizantes.

Os outros temas, como produção de blendas e biocompósitos, estão em etapa inicial, e no momento estão sendo escolhidos as fibras vegetais, argilas e matrizes poliméricas biodegradáveis mais adequadas para esses estudos. Espera-se que num tempo não muito longo resultados sobre esses tópicos sejam publicados em congressos e revistas, nacionais e internacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review, *Journal of Macromolecular Science-Polymer*, [S. l.], v. C24, p. 231-274, 2004.

BASTIOLI, CATIA; *Handbook of Biodegradable Polymers – Rapra Technology – United Kingdom*, 2005.

BLASS, ARNO; *Processamento de Polímeros – Editora da UFSC – Florianópolis*, 1988.

BOUSMINA, M., AIT-KATI, A., FAISANT, J. B., Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *Journal of Rheology*, V. 43, p.415-433, 1999.

CAMPOS, A. "Degradação de blendas poliméricas por microorganismos de solo e chorume", Tese de Doutorado, UNESP - Rio Claro (2008)

CHIVRAC, F., KADLECOVÁ, Z., POLLET, E., AVÉROUS, L., Aromatic copolyester-based nano-biocomposite: Elaboration, structural characterization and properties, *J. Polym. Environ.*, V.14, p.393-401.

CORRADINI, ELISÂNGELA; TEIXEIRA, M. ELIÂNGELA; AGNELLI, M.A. JOSÉ; MATTOSO, C.H. LUIZ; Artigo da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, p. 11-24, 2007.

DIGABEL, F., AVÉROUS, L., Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, V.66, p.537-545.

FECHINE, G. J. M., A era dos polímeros biodegradáveis, *Revista Plástico Moderno*, p. 23-30, 2010.

FECHINE, G. J. M., ROSA, D. S., REZENDE, M. E., DEMARQUETTE, N. R., Biodegradability of Polypropylene, *Polymer Engineering and Science*, 49, p.123 (2008).

FRANCESCA, S., COLTELLI, M., BRONCO, S., Thermal degradation of PLA and PBAT and their blends upon melt processing, *Polymer Degradation and Stability* (94), p. 74-82, 2009.

GANJYAL, G. M.; REDDY, N.; YANG, YU. Q., HANNA, M. A., *Journal of Applied Polymer Science*, 93, p.2627 (2004).

MANRICH, S., *Processamento de Termoplásticos. Rosca única. Extrusão e matrizes. Injeção e moldes* – Editora Artliber – São Paulo, 2005.

MARTINO, V. P., JIMENEZ, A., RUSECKAITE, R. A., AVÉROUS, L., Structure and properties of clay nano-biocomposites based on PLA plasticized with polyadipates, *Polym. Adv. Technol.* (versão on-line)

MATADI, R., HABLOT, E., WANG, K., BAHLOULI, N., AHZI, S., AVÉROUS, L., High strain rate behavior of renewable biocomposites based on dimer fatty acid polyamides and cellulose fibres, *Composites Science and Technology*, V.71, p. 674-682.

MITRUS, M., Investigations of thermoplastics starch extrusion cooking process stability, *TEKA Kom. Mot. Energ. Roln.*, V.6A, p.138-144, 2006.

OKSMAN, K., SKRIFVARS, M., SELLIN, J. F., Natural fibers as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Composites Science and Technology*, V.63, p.1317-1324.

PAUL, M., ALEXANDRE, M., DEGÉE, P., HENRIST, C., RULMONT, A., DUBOIS, P., New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study, *Polymer*, V. 44, p.443-450.

PILLIN, I., MONTRELAY, N., BOURMAUD, GROHENS, Y., Effect of thermo-mechanical cycles on the physic-chemical properties of poly(lactic acid), *Polymer Degradation and stability*, V.93, p.321-328.

RAQUEZ, J., NARAYAN, R., DUBOIS, P., Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions, *Macrom. Mater. Eng.* (293), p. 447-470, 2008.

SADI, R. K., Tese de doutorado “Estudo da compatibilização e da degradação de blendas polipropileno/poli(3-hidroxi-butirato)”, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T., Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 10, p. 24-30, 2000.

VILAPLANA, F., STROMBERG, E., KARLSSON, S., Environmental and resource aspects of sustainable biocomposite, *V.95*, p.2147-2161, 2010.

WU, C., A comparison of the structure, thermal properties, and biodegradability of polycaprolactone/chitosan and acrylic acid grafted polycaprolactone/chitosan, *Polymer*, V.46, p.147-155, 2005.