

Avaliação do Tipo de Plastificante nas Propriedades de Blendas de Polietileno/Amido Termoplástico

M. M. S. Reis¹, Z. I. G. Santos¹, M. M. Ueki¹, G. F. Brito^{1*}

¹ Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais - DCEM – Universidade Federal de Sergipe
Av. Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze - CEP 49100-000 - São Cristóvão/SE

(Recebido em 06/01/2016; revisado em 24/02/2016; aceito em 25/05/2017)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste trabalho o efeito do tipo de plastificante nas propriedades morfológicas, mecânicas e térmicas de blendas de polietileno/amido termoplástico (PE/TPS) foram avaliadas. Água e glicerol foram utilizados como plastificantes e um copolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila foi usado como agente de compatibilização. As blendas foram preparadas por extrusão, moldadas por injeção e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios mecânicos e calorimetria exploratória diferencial (DSC). O material extrudado também foi caracterizado por medidas do índice de fluidez (MFI). As microscopias eletrônicas evidenciaram a eficiência do compatibilizante em formar copolímeros na interface das fases das blendas. Com relação as propriedades mecânicas, observou-se que o amido promoveu aumento de aproximadamente 40% no módulo elástico do PE. As composições com glicerol obtiveram maior alongamento na ruptura, enquanto que, as composições com glicerol e água, obtiveram maior resistência ao impacto. Dos resultados obtidos por DSC evidenciou-se que as blendas apresentaram maior grau de cristalinidade que o PE, ou seja, o amido atuou como agente de nucleação.

Palavras-chave: amido termoplástico; polietileno; biopolímeros; blenda.

Abstract:

In this work, the effect of the type of plasticizer on morphological, mechanical and thermal properties of polyethylene/thermoplastic starch blends was evaluated. Water and glycerol were used as plasticizers and an ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer was used as compatibilizer. The blends were prepared using an extruder and then were injection molded and characterized by scanning electron microscopy (SEM), mechanical tests and differential scanning calorimetry (DSC). The extruded material was also characterized by melt flow index (MFI). The electron microscopy showed the compatibilizer efficiency in forming copolymers at the interface of blend phases. Regarding the mechanical properties, it was noted that the starch promoted an increase of approximately 40% in the PE elastic modulus. Compositions with glycerol had higher elongation at break, while the compositions with glycerol and water, had higher impact resistance. The results obtained by DSC showed that the blends presented a higher degree of crystallinity than PE, indicating that starch acted as a nucleating agent.

Keywords: thermoplastic starch; polyethylene; biopolymers; blends.

1. Introdução

Durante muito tempo o campo dos materiais foi revolucionado pela aplicação dos polímeros sintéticos, decorrente de suas ótimas propriedades, da capacidade de serem moldados e do seu baixo custo [1]. Porém, por serem bastante resistentes a degradação química e ambiental e, conseqüentemente, apresentarem grande durabilidade, seu descarte no meio-ambiente pode causar sérios problemas.

O uso de polímeros biodegradáveis é uma alternativa que tem se mostrado promissora para substituir polímeros não biodegradáveis em algumas aplicações como, utensílios descartável, garrafas e embalagens [2]. Dentre os polímeros

biodegradáveis o amido vem sendo bastante estudado, o qual é utilizado para obtenção do amido termoplástico (TPS) [2-9].

O amido é um dos polímeros naturais mais abundantes e de baixo custo disponíveis, podendo ser extraído do milho, mandioca, arroz, batata e trigo [2-4]. Desta forma, cada tipo de amido possui uma estrutura físico-química diferente advinda da combinação de moléculas lineares de amilose e ramificadas de amilopectina, as quais se unem, formando grânulos [5].

A temperatura de fusão do amido (220-240°C) é acima de sua temperatura de degradação (220°C), não podendo este ser processado pelas tecnologias convencionais utilizadas para polímeros termoplásticos, como a extrusão e a injeção. Assim,

*Email: gustavobrito.ufs@gmail.com (G. F. Brito)

é necessário converter o amido de sua forma nativa em amido termoplástico. Para isso, utiliza-se um processo denominado de gelatinização. Neste processo, o amido é aquecido na presença de um plastificante. A temperatura de aquecimento apropriada depende do tipo de amido, variando de 60 a 75°C [10]. Os plastificantes mais comumente utilizados são água, glicerol, ureia, sorbitol, ácido cítrico, dentre outros [11-13].

Durante a gelatinização, os grânulos de amido absorvem o plastificante aumentando seu volume. Ligações de hidrogênio formadas originalmente entre as moléculas de amilose são rompidas, desfazendo a cristalinidade destas moléculas, e novas ligações de hidrogênio se formam entre a amilose e o plastificante. Posteriormente, as moléculas de amilose difundem para fora dos grânulos. Os grânulos, agora constituídos principalmente por amilopectina, colapsam, e permanecerão localizados entre as cadeias de amilose, formando um gel [14].

Apesar de possuir um caráter ambiental favorável, ou seja, ser proveniente de fontes renováveis e ser biodegradável, o amido termoplástico não possui propriedades mecânicas necessárias para diversas aplicações. Uma alternativa para melhorar suas propriedades mecânicas e ampliar suas aplicações é a produção de blendas do TPS com poliolefinas como, por exemplo, o polietileno [7-9]. Entretanto, o PE e o TPS formam blendas imiscíveis e incompatíveis, sendo apropriado o uso de agentes compatibilizantes para promover maior interação entre o PE e o TPS, levando a obtenção de melhores propriedades [15,16].

Desta forma, a produção de blendas entre o PE e o TPS amplia as possibilidades de aplicação do amido termoplástico. Além disto, pelo fato de ser biodegradável e, conseqüentemente, atrair microrganismos, a presença do amido em blendas com poliolefinas coloca estas em contato com microrganismos, os quais produzem enzimas que são capazes de fragmentar o polímero em segmentos cada vez menores, biofragmentação, reduzindo sua massa molar e favorecendo sua degradação ambiental [13].

Com base no exposto, neste trabalho foram produzidas blendas de PE/TPS com o uso de agente compatibilizante. Foi avaliada a eficiência dos agentes plastificantes, água e glicerol, que foram adicionados em diferentes proporções na produção do TPS.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Neste trabalho foi utilizado um polietileno de alta densidade (PEAD), IA-59 U3, fornecido pela Braskem, com índice de fluidez 7,3 g/10 min. O amido utilizado foi um amido de milho adquirido no mercado local, contendo cerca de 10% de umidade (determinado por secagem até peso constante). Água destilada e glicerol foram utilizados como plastificantes para produção do amido termoplástico (TPS). O copolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA), AX8900, contendo 68% de etileno, 24% de acrilato de metila e 8% de metacrilato glicidila,

fornecido pela Arkema, foi utilizado como agente compatibilizante.

2.2. Métodos

Processamento do material

A mistura do polietileno com o amido para produção das blendas foi realizada em uma extrusora monorosca modelo MEX – 30 da Wortex, com L/D de 34 e D = 30 mm. Os componentes da blenda, polietileno (70%), amido (30%) e o agente compatibilizante (3 pcr) foram previamente misturados de forma manual e, então, alimentados simultaneamente na extrusora. Antes da adição na extrusora, água e glicerol foram incorporados ao amido, através de mistura manual, para atuarem como plastificantes e, em conjunto com elevada temperatura e cisalhamento, produzir o amido termoplástico. As composições formuladas, nas quais se variou os teores de água e glicerol, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição das blendas PE/TPS e seus respectivos índices de fluidez

Composição		Glicerol (pcr*)	Água (pcr)	Índice de Fluidez (g/10 min)
S0	PE/Amido (100/0)	0	0	7,03 ± 0,05
S1	PE/Amido (70/30)	10	0	4,90 ± 0,09
S2	PE/Amido (70/30)	0	10	4,65 ± 0,07
S3	PE/Amido (70/30)	10	10	4,80 ± 0,05

* Partes por cem de resina

Com o objetivo de se obter uma melhor mistura, o processo de extrusão foi realizado em duas etapas, ou seja, o material foi estrudado duas vezes. Na primeira etapa, foi utilizada uma rosca com zona de degasagem para remoção de possíveis voláteis provenientes dos plastificantes. Nesta etapa, foi mantida uma temperatura de 155°C em todas as zonas de aquecimento da extrusora e um velocidade de rotação da rosca de 70 rpm. Na segunda etapa, com o objetivo de se obter uma melhor mistura, a rosca utilizada na primeira etapa foi substituída por uma rosca contendo elementos de mistura, filetes duplos e Maddock, para melhorar a dispersão e distribuição do amido termoplástico na matriz de polietileno. Nesta etapa, o perfil de temperatura utilizado foi de 155-170-170-170-155°C, e a velocidade de rotação foi mantida a 70 rpm. Após ambas as etapas de extrusão, as composições foram secas a 80°C em estufa a vácuo por 8 h para remoção de umidade residual do processo.

Produção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram produzidos em uma injetora modelo HM45 da Battenfeld. O perfil de temperatura

utilizado na injeção foi 150-160-180-180°C, do funil de alimentação ao bico de injeção, com molde a 30°C.

Índice de fluidez (IF)

O índice de fluidez das composições foi medido utilizando-se um plastômetro MI – 1 da DSM, a uma temperatura de 190°C com carga de 2,16 kg de acordo com a ASTM D1238. O material utilizado para medição do IF foi obtido após o segundo processo de extrusão.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises morfológicas foram realizadas analisando-se a superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência ao impacto. O amido em pó, foi analisado a partir de uma solução em acetona a qual foi aspergida em um porta amostras. As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura JSM 5700 Carry Scope da Jeol. As superfícies analisadas foram recobertas com ouro utilizando-se um *sputter coater* Desk V da Denton Vacuum.

Ensaio mecânicos de tração e impacto

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios modelo 3367 da Instron, de acordo com a ISO 527, operando a uma velocidade de deformação de 5 mm/min e com célula de carga de 5 kN. Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados em equipamento 9050 da Ceast equipado com pêndulo de 2,75 J, de acordo com a ISO 180. Entalhes de 2,5 mm foram feitos nos corpos de prova utilizando-se um entalhador Notschvis da Ceast.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram conduzidas em um equipamento DSC 200 F3 da Netzsch. A faixa de temperatura foi variada de 30°C a 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O grau de cristalinidade do PE nas blendas foi calculado de acordo com a seguinte equação [17]:

$$X_c (\% \text{ cristalinidade}) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times \frac{100}{w}$$

onde

ΔH_m é a entalpia de fusão obtida na análise, ΔH_m^0 é a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino (293 J/g) [18] e w a porcentagem de PE na blenda.

3. Resultados e Discussão

Índice de fluidez

Os valores dos índices de fluidez (IF) calculados para o PE e para as blendas PE/TPS estão apresentados na Tabela 1. A partir desses valores, observa-se que o IF calculado para o PE está de acordo com o fornecido pelo fabricante, 7,3 g/10min. Observa-se também uma acentuada redução nos valores do IF das blendas PE/TPS quando comparadas ao PE puro. Essa redução deve-se provavelmente a presença do amido e do compatibilizante. Por um lado, o amido pode ter atuado como barreira física restringindo a mobilidade das cadeias do PE. Por outro lado, espera-se que o compatibilizante atue promovendo reações entre as hidroxilas presentes no amido e os anéis epóxi presentes no compatibilizante, de acordo com a Figura 1 [19]. A ocorrência dessas reações promove a formação de copolímeros na interface das fases PE/TPS como será comprovado e discutido mais adiante no tópico morfologia. A formação dos copolímeros promove aumento da massa molar da blenda, através de ligações químicas formadas pelos compatibilizantes unido as moléculas de PE e TPS, consequentemente reduzindo o IF.

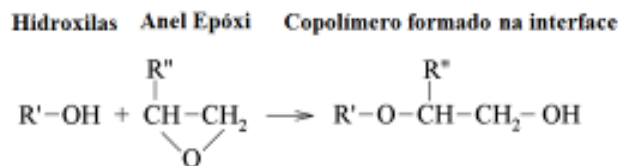


Figura 1. Possíveis reações entre as hidroxilas presentes no amido e os anéis epóxi presentes no metacrilato de glicidila (GMA).

Morfologia

A morfologia das blendas foi analisada a partir de micrografias obtidas por MEV. A Figura 2 apresenta as micrografias do amido, Figura 2a, e do polietileno, Figura 2b, de forma individual, ou seja, antes de serem misturados para formar as blendas. A partir da Figura 2a, observa-se que o amido apresenta uma forma de grânulos e que possui partículas de tamanho não uniforme [12]. Por sua vez, a micrografia da superfície de fratura do polietileno, Figura 2b, apresenta aspecto de deformação plástica, característica deste polímero.

A Figura 3 apresenta as micrografias da superfície de fratura das blendas PE/TPS. A Figura 3a, 3c e 3e, coluna da esquerda, apresentam micrografias obtidas em menor ampliação das quais observa-se um aspecto geral da morfologia das blendas. Destas micrografias evidenciam-se partículas de amido distribuídas na matriz de polietileno. Observa-se também que as partículas de amido aparentam estar bem aderidas a matriz, havendo a formação de uma interface coesa entre a matriz e a fase dispersa. Além disso,

observa-se que poucas partículas de amido foram arrancadas da matriz de polietileno.

Comparando-se as composições S1, S2 e S3, verifica-se que o tipo de plastificante utilizado, seja glicerol para composição S1, água para a composição S2 ou uma combinação de glicerol e água para composição S3 não alterou significativamente a morfologia obtida para as blendas. Aumentando-se a ampliação, para análise da interface (Figura 3b, 3d e 3f), constata-se, para todas as composições, a presença de microfibrilas ligando o amido ao polietileno, indicadas pelas setas, as quais são atribuídas a

formação de copolímeros na interface decorrente de reações entre os grupos hidroxilas do amido com anéis epóxi presentes no compatibilizante, EMA-GMA, utilizado nas blendas. Desta forma, pode-se atribuir a aparência de boa adesão entre o amido e o polietileno (poucas partículas arrancadas e interface sem vazios consideráveis), observada a partir das Figuras 3a, 3c e 3e, a ação do compatibilizante. O qual possui compatibilidade com o PE, devido a fração de etileno existente no mesmo, e forma ligações com os grupos hidroxilas do amido.

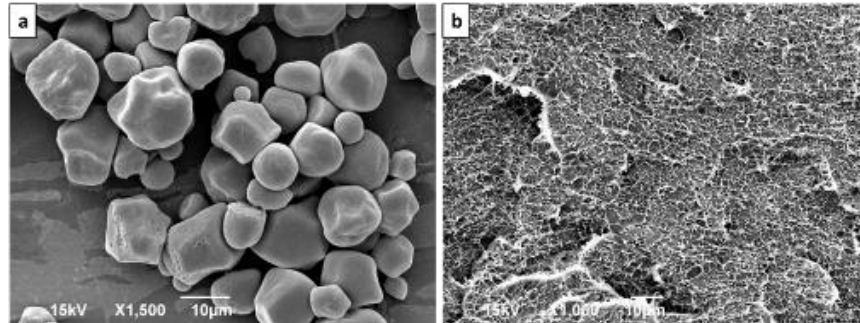


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV para o amido (a) e o polietileno (b).

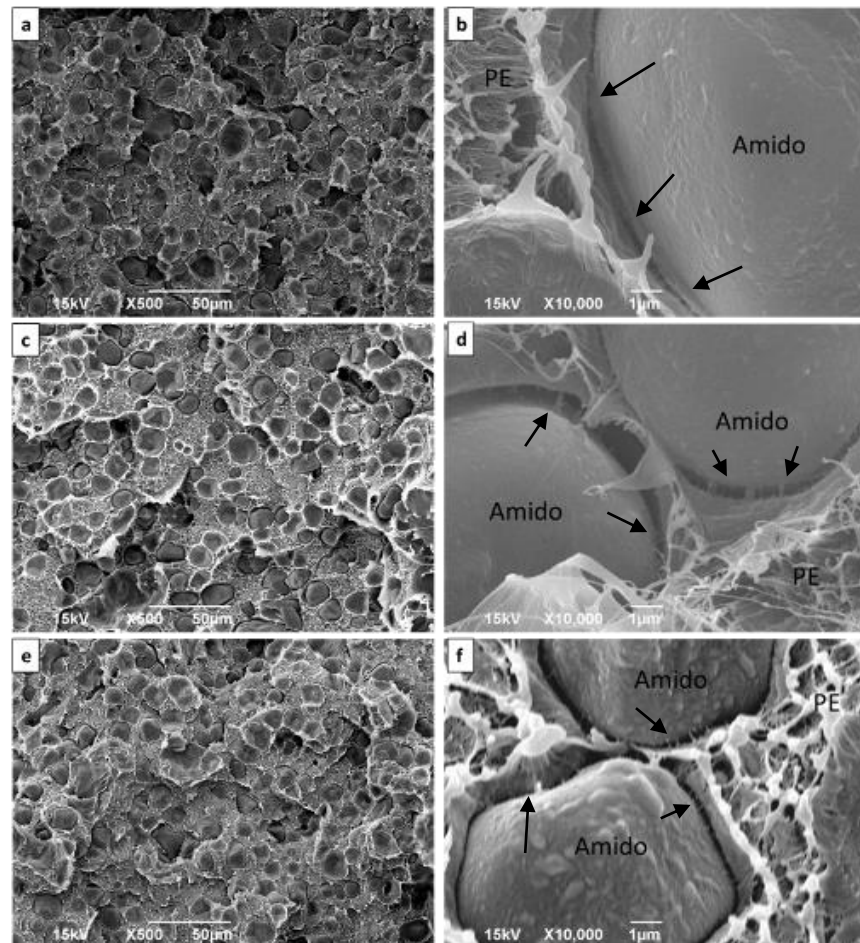


Figura 3. Micrografias obtidas por MEV para as blendas PE/TPS, composições S1 (a-b), S2 (c-d) e S3 (e-f).

Propriedades mecânicas

Os valores de módulo elástico, resistência à tração, alongamento na ruptura e resistência ao impacto, obtidos a partir dos ensaios mecânicos realizados para as blendas PE/Amido, estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar a partir desses resultados que a adição do amido promoveu alteração das propriedades do PE. Para todas as composições houve um aumento de aproximadamente 40% no valor do módulo elástico das blendas comparadas ao PE. Para as propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura e resistência ao impacto, observa-se que ocorreu uma redução

das mesmas comparadas ao PE, o que é atribuído as limitadas propriedades mecânicas do amido [4]. O comportamento de aumento do módulo e redução da resistência à tração e do alongamento na ruptura também foi observado por outros autores [11]. Comparando-se as composições S1, S2 e S3 observa-se que para o módulo e resistência a tração não houve variação significativa. Por outro lado, a composição com glicerol (S1), proporcionou a obtenção da blenda com maior alongamento na ruptura, enquanto que, a composição com glicerol e água (S3), proporcionou a obtenção da blenda com maior resistência ao impacto.

Tabela 2. Propriedades mecânicas das blendas PE/TPS

Composição	Módulo Elástico (GPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência ao Impacto (kJ/m ²)
S0	0,62 ± 0,03	19,74 ± 0,47	98,98 ± 2,17	5,57 ± 0,03
S1	1,07 ± 0,01	16,83 ± 0,68	30,50 ± 7,72	2,06 ± 0,42
S2	1,05 ± 0,03	16,31 ± 0,60	18,40 ± 6,71	2,24 ± 0,28
S3	1,04 ± 0,03	16,00 ± 0,23	20,27 ± 6,71	2,74 ± 0,63

Calorimetria Exploratória Diferencial

As propriedades térmicas das blendas foram avaliadas por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas DSC obtidas estão apresentadas na Figura 04 e os valores da temperatura de início de fusão (T_{mi}), temperatura do pico de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) das blendas PE/TPS estão apresentados na Tabela 3.

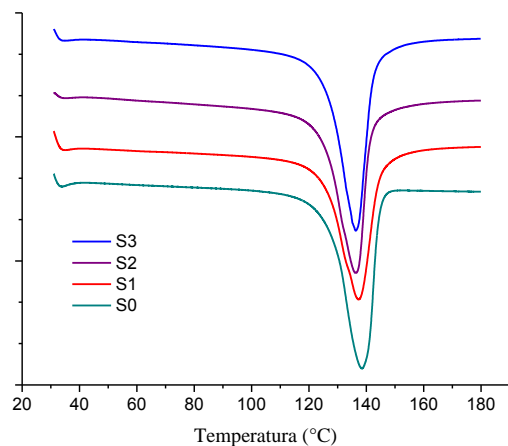


Figura 4. Curvas DSC para o polietileno e blendas PE/TPS.

A partir dos dados obtidos observa-se que a adição do amido ao polietileno acelerou discretamente o início da fusão (T_{mi}). A temperatura de pico de fusão (T_m) das blendas também sofreu variação sendo deslocada levemente para temperaturas mais baixas em comparação ao PE. O grau de

cristalinidade foi calculado levando-se em consideração a porcentagem em peso de amido nas blendas. Dos resultados obtidos verifica-se que as fases de PE presentes nas blendas apresentaram maior grau de cristalinidade que o PE puro, ou seja, o amido pode ter atuado como agente de nucleação acelerando o processo de cristalização do polietileno. Dentre as composições estudadas, observa-se que na S3, o PE apresentou maior grau de cristalinidade, seguida pela S2 e o menor grau de cristalinidade foi obtido para composição S1.

Tabela 3. Temperatura de início de fusão (T_{mi}), temperatura do pico de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) das blendas PE/TPS

Composição	T_{mi} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
S0	127,5	138,5	109,0	37,2
S1	123,1	137,5	99,4	48,5
S2	116,6	135,9	101,3	49,4
S3	122,8	136,3	112,1	54,7

Conclusão

O objetivo deste trabalho foi avaliar o tipo de plastificante nas propriedades de blendas de polietileno/amido termoplástico (PE/TPS). As blendas foram caracterizadas por MFI, microscopia eletrônica de varredura, ensaios mecânicos e calorimetria exploratória diferencial. A partir dos índices de fluidez obtidos observou-se que a presença do amido e do compatibilizante reduziram o IF das blendas PE/TPS em comparação ao PE puro. As microscopias eletrônicas

evidenciaram a eficiência do compatibilizante em formar copolímeros na interface das fases das blendas. Com relação as propriedades mecânicas observou-se que o amido promoveu aumento de aproximadamente 40% no módulo elástico do PE. As composições com glicerol obtiveram maior alongamento na ruptura, enquanto que, as composições com glicerol e água, obtiveram maior resistência ao impacto. Dos resultados obtidos por DSC evidenciou-se que as blendas apresentaram maior grau de cristalinidade que o PE, ou seja, o amido atuou como agente de nucleação.

Referências

- [1] Callister, W. D.; Rethwisch D. G. *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [2] Brito, G. F.; Agrawal, P.; Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 6, 127-139, 2011.
- [3] Róz, A. L.; Giesse, R. O Futuro dos Plásticos: Biodegradáveis e Fotodegradáveis. *Ciência e Tecnologia*, 13, 4-6, 2003.
- [4] Aurélie, T.; Bureau, M. N.; Huneault, M. A.; Favis, B. D. Toughening mechanisms in interfacially modified HDPE/thermoplastic starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 114, 222-229, 2014.
- [5] Corradini, E.; Lotti, C.; Medeiros, E. S.; Carvalho, A. J. F.; Curvelo, A. A. S.; Mattoso, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. *Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15, 4, 268-273, 2005.
- [6] Kaseem, M.; Hamad K.; Deri, F.; Thermoplastic Starch Blends: A Review of Recent Works. *Polymer Science Series A*, 54, 2, 165–176, 2012.
- [7] Gonzales, F. J. R.; Ramsay, B. A.; Favis, B. D.; High performance LDPE/thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, 44, 1517–1526, 2003.
- [8] Shujun, W.; Jiugao Y.; Jinglin Y.; Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 395-401, 2005.
- [9] Walker, A. M.; Tao Y.; Torkelson J. M. Polyethylene/starch blends with enhanced oxygen barrier and mechanical properties: Effect of granule morphology damage by solid-state shear pulverization. *Polymer*, 48, 1066-1074, 2007.
- [10] Corradini, E.; Teixeira, E. M.; Agnelli, J. A. M.; Mattoso, L. H. C. *Amido Termoplástico*. São Carlos: Embrapa, 2007.
- [11] Kaseem, M.; Hamad, K.; Deri, F. Thermoplastic Starch Blends: A Review of Recent Works. *Polymer Science, Ser. A*, 54, 165–176, 2012.
- [12] Avérous, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *Journal of Macromolecular Science Part C - Polymer Reviews*, C44, 231–274, 2004.
- [13] Shimazu, A. A.; Mali, S.; Grossmann, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *Semina: Ciências Agrárias*, 28, 79-88, 2007.
- [14] Tako, M.; Tamaki, Y.; Teruya, T.; Takeda, Y. The Principles of Starch Gelatinization and Retrogradation. *Food and Nutrition Sciences*, 5, 280-291, 2014.
- [15] Wang, S.; Yu, J.; Yu, J. Compatible thermoplastic starch/polyethylene blends by one-step reactive extrusion. *Polymer International*, 54, 279–285, 2005.
- [16] Miranda, V. R.; Carvalho, A. J. F. Blendas Compatíveis de Amido Termoplástico e Polietileno de Baixa Densidade Compatibilizadas com Ácido Cítrico. *Polímeros*, 21, 353-360, 2011.
- [17] Pilla, S.; Kimb, S. G.; Auer, G. K.; Gong, S.; Park, C.B. Microcellular extrusion foaming of poly(lactide)/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends. *Materials Science and Engineering*, 30, 255-262, 2010.
- [18] Quental, A. C.; Hanamoto, L. S.; Felisberti, M. I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade II. Fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido. *Polímeros*, 15, 281-288, 2005.
- [19] Brito, G. F.; Agrawal P.; Araújo E. M.; Melo T. J. A.; Tenacificação do Poli(Ácido Láctico) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). *Polímeros*, 22, 2, 164-169, 2012.