

Influência de estearatos metálicos nas propriedades do PBAT

L. V. Cesario¹, D. D. S. Morais¹, M. A. G. Bardi^{2*}, L. H. Carvalho¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP 58429-900

²Grupo de Pesquisas em Meio Ambiente e Sustentabilidade – Universidade do São Francisco, Av. São Francisco de Assis, 218, Jardim São José, Bragança Paulista – SP, CEP 13251-900

(Recebido em 14/01/2019; revisado em 24/01/2019; aceito em 01/03/2019)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste trabalho foi avaliada a influência da incorporação de dois estearatos metálicos nas propriedades do polímero biodegradável poli (butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT. Os estearatos de magnésio e de cobalto, em concentrações de 0,5% em massa, foram processados com o PBAT num misturador interno de laboratório. Os compostos foram granulados e extrusados em filmes planos em uma extrusora monorosca. Os materiais obtidos foram caracterizados por reometria de torque, termogravimetria (TG), ensaios mecânicos em tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicam que a degradação do PBAT durante o processamento, aumenta com a incorporação dos estearatos. As propriedades mecânicas diminuíram com a incorporação dos estearatos, principalmente para o sistema contendo estearato de cobalto. O sistema PBAT/cobalto inicia a perda de massa em temperaturas inferiores aos demais sistemas investigados, confirmando o seu potencial oxidante. A análise morfológica dos filmes apresentou ausência de poros e superfícies de fratura de materiais tipicamente dúcteis. O estearato de cobalto se mostrou mais eficaz como agente catalítico para a degradação do PBAT.

Palavras-chave: Propriedades; PBAT; estearato; pró-degradantes

Abstract:

In this work the influence of adding two metallic stearates on the properties of a biodegradable polymer –PBAT – was investigated. Magnesium and cobalt stearates (0.5% w/w), were processed with PBAT in an internal laboratory mixer. The compounds were granulated and flat films were prepared in a AX Plastics bench top single screw extruder operating with a flat die and a chill-roll. The films were characterized by torque rheometry, thermogravimetry (TG), tensile tests and scanning electron microscopy (SEM). Results show that PBAT degradation during processing increases with stearate incorporation. Mechanical properties decreased with the incorporation of stearates, mainly for the system containing cobalt stearate. PBAT/cobalt system starts the mass loss at lower temperature than the other systems, thus confirming its oxidizing potential. Morphological analysis of the films showed absence of pores and fracture surfaces typical of ductile materials. Cobalt stearate is more effective as a catalytic agent for the degradation of PBAT.

Keywords: Properties; PBAT; stearate; pro-degrading

Introdução

O grande interesse na produção de produtos mais sustentáveis e a busca por materiais recicláveis e/ou menos danosos ao meio ambiente após o descarte, fez com que o uso de polímeros biodegradáveis e compostáveis aumentassem significativamente.

Indústrias, consumidores e governos passaram a utilizar esses polímeros como uma alternativa em potencial para reduzir o volume de plásticos acumulados no meio-ambiente em curto prazo, uma vez que esses polímeros além de poderem ser reciclados (como vários outros polímeros sintéticos e não biodegradáveis), podem ser compostados e biodegradados em tempos relativamente curtos, sem que os produtos de sua degradação afetem o solo negativamente [1-2].

O PBAT ou poli (butileno adipato-co-tereftalato) é um dos polímeros biodegradáveis de alto potencial comercial, pois apresenta características

interessantes para várias aplicações tais como: biodegradabilidade, elevada flexibilidade, facilidade de processamento e propriedades mecânicas similares às do polietileno de baixa densidade (PEBD). O PBAT é um copoliéster aleatório linear que resulta da reação de dois diácidos carboxílicos e 1,4 butanodiol; o ácido adípico lhe confere flexibilidade e biodegradabilidade e o ácido tereftálico (parte rígida) lhe confere propriedades mecânicas mais elevadas, sendo a parte rígida também responsável por retardar sua biodegradabilidade, pois este polímero pode demorar mais de dois meses para perder 1% de massa quando descartado em solo fértil [3-6].

Por outro lado, a biodegradabilidade de um polímero pode ser modificada alterando as suas características físicas ou químicas através da aditivação, processamento ou a mistura com outro polímero [7]. Estearatos metálicos são sais de ácidos graxos (ésteres)

cuja estrutura apresenta metais de transição e grupos funcionais carboxílicos. Geralmente são utilizados em polímeros como auxiliares de processamento, pois exibem ação lubrificante, reduzem a viscosidade do fundido e facilitam a dispersão de cargas. Estes materiais também podem atuar como aditivos pró-oxidantes, induzindo a degradação térmica de polímeros durante o processamento e acelerando o processo de biodegradação [8,9], no entanto, deve haver cuidado na utilização destes aditivos pró-degradantes, uma vez que, com a completa fragmentação e/ou biodegradação dos polímeros, poderia se tornar fonte de contaminação do meio ambiente e prejudiciais à saúde humana [10].

Os impactos ambientais causados por metais pesados, particularmente cádmio, chumbo e mercúrio, são importantes e ocorrem quando estes encontram-se como resíduos de minérios ou óxidos metálicos [11]. O efeito da incorporação de pequenas quantidades de derivados de metais pesados é nociva ao meio ambiente. Entretanto, Bardi et al. [12] mostraram que a incorporação de pequenas quantidades de estearato de cobalto podem acelerar o crescimento em algumas espécies de plantas.

Não foram encontrados relatos sobre a contaminação de solos e efeitos ambientais nocivos causados por estearatos metálicos. A maioria das pesquisas relacionadas à aditivização de polímeros com estearatos como pró-oxidantes são em poliolefinas, sendo poucos os estudos reportados sobre o efeito desses estearatos na degradação de polímeros biodegradáveis [13].

Costa et al. (2016) estudaram a degradação de filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), aditivados com 0,2%, em massa, de estearato de Cobalto. Os filmes, após serem processados em extrusora monorosca foram submetidos ao envelhecimento acelerado em uma câmara tipo QUV, durante 250 horas a 58°C. Os filmes obtidos foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG), além dos ensaios de cor, brilho, dureza e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a adição do aditivo pró-oxidante ao PEBD causou uma redução no tempo e na temperatura de indução da degradação oxidante, quando comparado com o do polietileno puro sob as mesmas condições de envelhecimento.

Rosa et al. (2009) avaliaram a influência do uso de diferentes estearatos como aditivos pró-oxidantes em PP, PBAT e suas blendas. Os polímeros e as blendas foram processados em extrusora monorosca com a adição de três tipos de estearato (cálcio, cobalto e magnésio). Os polímeros e as blendas obtidas foram caracterizados mecanicamente e os ensaios em tração mostram que as misturas de PP pró-oxidado com estearato de cobalto/ecoflex foram as que apresentaram maiores alterações na resistência à tração quando comparadas às de sistemas equivalentes oxidados com os estearatos de cálcio ou de magnésio. A adição do estearato de cobalto não só reduziu sensivelmente a resistência à tração das blendas como também causou

aumento na biodesintegração desses materiais quando biodegradados por enterramento em solo simulado.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o de investigar o efeito da incorporação de 0,5% em massa dos estearatos metálicos de cobalto e de magnésio no PBAT e caracterizar os filmes produzidos.

Materiais e Métodos

Nesta pesquisa foi utilizado foi o Poli-butileno adipato co-tereftálico (PBAT), como matriz polimérica, fornecido pela BASF, conhecido comercialmente como ECOFLEX® F C1200, com um índice de fluidez de 2,7 a 4,9 dg•min⁻¹ (ISO 1133, 190°C/2.16 kg) e pico de fusão entre 110 - 120 °C [15]. Os aditivos utilizados como pró-degradantes na concentração de 0,5% em massa foram estearato de magnésio, que possui aspecto sólido (pó fino), insolúvel em água, e o estearato de cobalto (II), sal do ácido esteárico com 9 a 10% de cobalto, fornecido na forma de pellets (grânulos). Ambos os aditivos foram adquiridos junto à Alfa Aesar (EUA) [16].

Processamento no misturador interno

Primeiramente, os compostos foram processados em um misturador interno Rheomix 600, acoplado a um reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler, com rotores contra rotacionais do tipo roller, operando a 60 rpm durante 10 minutos. O fator de preenchimento foi de 70% e a temperatura de parede da câmara foi mantida em 160 °C em todos os testes. Os dados de reometria de torque foram obtidos a partir das medições efetuadas no reômetro e as curvas torque vs tempo e temperatura vs tempo, analisadas em função da composição dos sistemas.

Após o processamento em misturador interno, o material foi triturado em moinho de facas e utilizado na etapa de extrusão de filmes.

Preparação dos filmes

As amostras processadas no misturador interno e trituradas em moinho de facas foram extrusadas em uma extrusora monorosca de bancada, com matriz plana, Lab-16 Chill roll da AX PLÁSTICOS, para a obtenção dos filmes dos poliméricos. O equipamento operou a 180°C em todas as zonas de aquecimento; velocidade de extrusão de 45 rpm; velocidade dos puxadores (rolos) de 26 rpm utilizando a rosca padrão (sem elementos de mistura). As espessuras foram obtidas através de um medidor de espessura da marca Mitutoyo, Tabela 1.

Tabela 1 - Espessura média dos filmes obtidos.

Amostras	Espessura de filmes (µm)
PBAT PURO	51
PBAT - 0,5% Magnésio	71
PBAT - 0,5% Cobalto	105

Caracterizações dos filmes

Propriedades mecânicas

Os ensaios de resistência à tração dos filmes foram conduzidos à temperatura ambiente, em máquina universal de ensaios Emic (DL 1000) operando a uma velocidade de 50 mm/min, com uma célula de carga de 20 Kgf, seguindo a norma ASTM D882. Foram determinados a resistência à tração, o módulo de elasticidade e o alongamento à ruptura. Os dados reportados referem-se a 8 amostras.

Termogravimetria (Tg)

As análises termogravimétricas foram realizadas em amostras duplicadas de aproximadamente 5 mg, obtidas dos filmes extrusados, em um aparelho DTG-60H SHIMADZU, razão de aquecimento de 10°C/min, até 600°C em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de 100 ml/min.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram realizadas microscopias das superfícies dos filmes e os filmes foram fraturados em nitrogênio líquido e as superfícies de fratura foram também analisadas. Para realização dos ensaios as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro. O ensaio foi conduzido utilizando voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 15 kV, em equipamento Shimadzu modelo SSX-550 com ampliações de 1000x. As alterações morfológicas na superfície das amostras com e sem a aditivação foram analisadas.

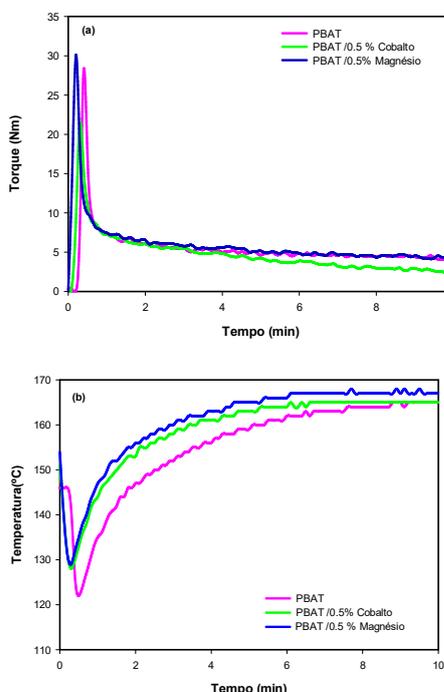


Figura 1 – Torque (a) e temperatura (b) em função do tempo para o PBAT e PBAT/estearatos processados em misturador interno.

Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra as curvas de torque e temperatura versus tempo no misturador interno para o processamento do PBAT puro e PBAT /estearatos a 60 rpm durante 10 minutos a 160°C. No início quando o material está sendo alimentado, há um aumento rápido do torque gerado pela dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados, até atingir um máximo e diminuir com a queda da viscosidade devido à fusão do polímero. Em todas as amostras processadas, o torque diminui com o tempo, não atingindo um platô estável. A partir de 6 a 10 min de processamento pode-se assumir que o polímero se encontra substancialmente fundido a partir de 5 minutos de processamento. Analisando as curvas de temperatura em função do tempo, percebe-se que a temperatura sofre uma queda, associada à introdução do polímero e aditivos à temperatura ambiente, e estabiliza no tempo total de processamento.

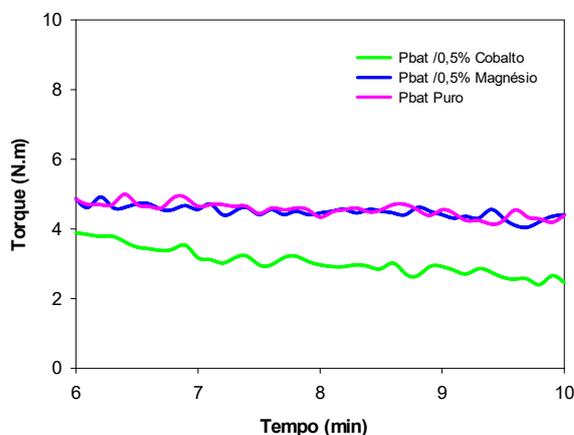


Figura 2 – Torque em função do tempo para processamento do PBAT e PBAT/estearatos no intervalo de 6-10 minutos.

A Figura 2 é uma ampliação da Figura 1a que apresenta a evolução do torque no intervalo entre 6 e 10 minutos de processamento para todas o sistemas estudados. Observa-se que nos últimos 4 min de processamento um evidente decréscimo do torque, especialmente para o sistema aditivado com cobalto. A não estabilização do torque é um indicativo da degradação do PBAT nestas condições de processamento.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas do PBAT, e dos sistemas PBAT com estearatos.

Amostras	Resistência a Tração " $\sigma_{máx}$ " (Mpa)	Alongamento até a Ruptura " $\epsilon_{máx}$ " (%)	Módulo de Elasticidade "E" (Mpa)
PBAT PURO	21,06 ± 6,43	694,81 ± 31,62	80,67 ± 5,31
PBAT / 0,5% Magnésio	12,17 ± 2,21	466,96 ± 2,12	72,44 ± 19,93
PBAT / 0,5% Cobalto	8,29 ± 1,01	283,42 ± 5,5	59,23 ± 12,08

A Tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas obtidas com o ensaio de tração para o PBAT puro e para os sistemas contendo os estearatos (0,5% de estearato de cobalto ou 0,5% estearato de magnésio). Os resultados

apontam que as propriedades mecânicas dos filmes foram claramente afetadas com o uso dos estearatos. A incorporação dos estearatos metálicos ao PBAT provocou reduções expressivas na tensão máxima de 42% e 60%, no alongamento até a ruptura 32% e 88% e, no módulo elástico de 10% e 19% para as composição PBAT/estearato de magnésio e PBAT/estearato de cobalto, respectivamente. Portanto, as reduções mais intensas nas propriedades mecânicas dos filmes investigados ocorreram para aquele contendo estearato de cobalto.

Os comportamentos observados são atribuídos ao efeito pró-oxidante dos aditivos empregados, que causam cisão de cadeia e intensificam a degradação térmica dos sistemas durante o processamento através do mecanismo de Haber Weiss. Assim, o material se degrada via reações em cadeia por radicais livres envolvendo oxigênio da atmosfera [17]. Os produtos primários são os hidroperóxidos, que podem ser termolisados ou fotolisar sob a ação catalítica de um pró-oxidante, levando à cisão da cadeia polimérica e à produção de produtos de oxidação de baixa massa molecular, como ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas e ceras de hidrocarbonetos de baixa massa molecular [18], tal como ilustrado na Figura 3.



Figura 3 - Mecanismo de decomposição de hidroperóxidos por íons metálicos segundo Haber-Weiss.

Estes resultados corroboram com outros estudos de Sam et al. (2014) que relataram o uso do estearato de cobalto em poliolefinas com pó de soja, e fez teste de tração para amostras expostas a intemperismos, o uso do pró-degradante reduziu a resistência à tração das misturas. Os resultados também estão de acordo com os dados de Rosa et al. (2009) que mostraram propriedades mecânicas semelhantes em blendas PP/PBAT/estearatos.

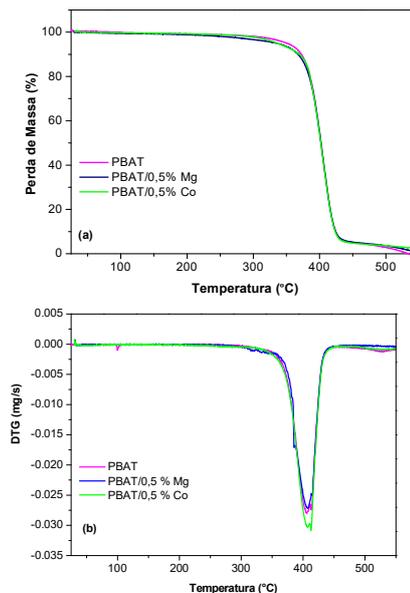


Figura 4 - Curvas TG e DTG para o PBAT e PBAT/estearatos.

Tabela 3 - Estabilidade térmica do PBAT, e dos sistemas PBAT com estearatos.

Amostras	T _{1%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _d máx (°C)	Resíduo a 500°C (mg)
PBAT PURO	230,0	372,6	402,3	406,3	2,85
PBAT - 0,5% Magnésio	233,4	369	402,1	407,5	3,63
PBAT - 0,5% Cobalto	180,0	367,5	401,0	411,0	3,64

A estabilidade térmica dos sistemas foi avaliada por termogravimetria. A Figura 4 mostra as curvas TG e DTG, respectivamente para o PBAT e PBAT/estearatos. Foi observado que os sistemas apresentam uma única etapa de decomposição que em geral inicia em torno de 320 °C com perda de massa acima de 90%.

Visando avaliar a estabilidade térmica relativa às misturas, as temperaturas para 1, 10, 50% de perda de massa (T_{1%}, T_{10%}, T_{50%}), temperatura de degradação máxima (T_dmáx) e resíduo, respetivamente, desses sistemas foram calculados e estão apresentadas na Tabela 3.

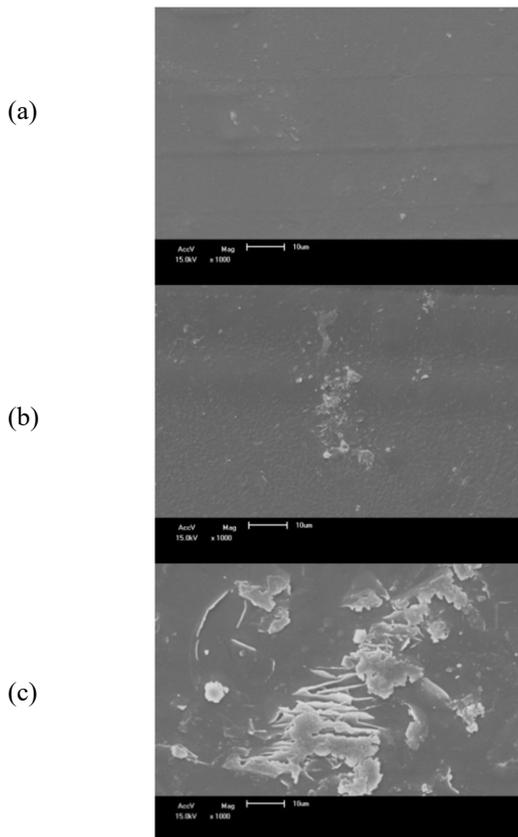


Figura 5- MEV superficial PBAT puro (a), PBAT- 0,5% estearato de magnésio (b), PBAT- 0,5% estearato de cobalto (c). Ampliação de 1000x.

A temperatura de decomposição da amostra PBAT/0,5% Cobalto diminuiu em torno de 50°C em relação ao PBAT puro e ao PBAT com estearato de magnésio, para a perda relativa a 1% da massa polimérica (T1%). Estes valores estão provavelmente relacionados a perdas da umidade adsorvida/absorvida no material e também ao maior poder catalítico de oxidação do estearato de cobalto, que acelera a decomposição do PBAT. As temperaturas de degradação máxima das amostras estão entre 406° - 411°C, dentro do erro experimental. Uma pequena variação entre 21% no teor de resíduo carbonáceo também foi visto para os sistemas com estearatos, possivelmente atribuído a sua estrutura.

A Figura 5 mostra as micrografias obtidas das superfícies dos filmes de PBAT e PBAT/estearatos. Para o PBAT puro observa-se uma superfície relativamente lisa e uniforme. Não se verifica a presença de vazios em nenhum dos filmes analisados. Nos filmes contendo aditivos, especificamente o estearato de cobalto, a incorporação dos aditivos parece tornar o aspecto superficial das amostras mais rugoso. A Figura 6 mostra as micrografias da superfície de fratura dos sistemas investigados. Todos apresentam morfologia típica de uma fratura ainda dúctil e nos sistemas com estearatos se verifica a presença de algumas partículas (Figuras 6b e 6c) com fraca adesão com a matriz. Resultados semelhantes foram obtidos por Costa et al. (2016), com alterações na superfície e ausência de poros nas amostras

de PEBD puro, PEBD aditivadas estearatos como agentes pró-degradantes.

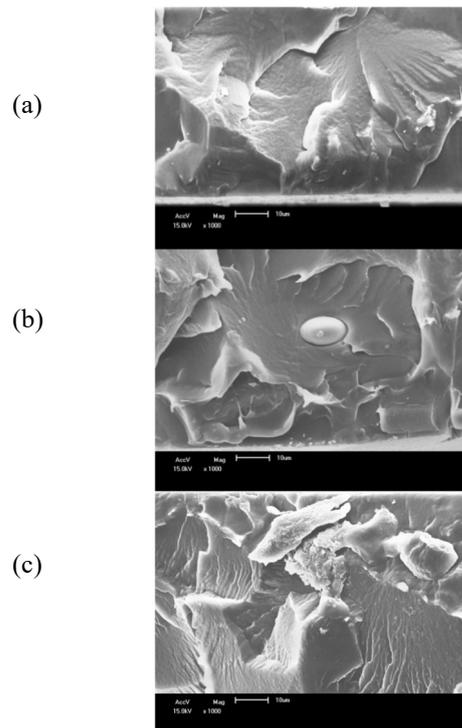


Figura 6 - MEV transversal PBAT puro (a), PBAT- 0,5% estearato de magnésio (b), PBAT- 0,5% estearato de cobalto (c). Ampliação de 1000x.

Conclusões

A influência da incorporação de dois aditivos pro-degradantes no PBAT foi estudada. Os resultados mostraram que a adição de pequenas quantidades de estearatos metálicos ao PBAT reduz as propriedades mecânicas desse polímero, particularmente daqueles contendo estearato de cobalto. O estearato de cobalto aumentou a degradação do PBAT durante o processamento, diminuindo também a temperatura de início da decomposição térmica do sistema quando comparado ao polímero puro e ao PBAT/ estearato de magnésio. A presença de algumas partículas observadas nas micrografias dos filmes PBAT/ estearatos podem estar relacionadas a redução da ductilidade do PBAT nos ensaios mecânicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a BASF pela doação do polímero, aos laboratórios do curso de Engenharia de Materiais e ao PNPD/CAPES pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Ayadi, F., Bliard, C., Dole, P. Materials based on maize biopolymers: Effect of flour components on mechanical and thermal behavior. *Starch-Stärke*, 63 (10), 604-615, 2011.
- [2] Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Selke S., Ngouajio M., Fernandez RT. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2641-2647, 2010.

- [3] Mondal, D.; Bhowmick, B.; Maity, D.; Mollick, M. M.; Rana, D.; Rangarajan, V.; Sen, R.; Chattopadhyay, D. Investigation on sodium benzoate release from poly(butylene adipate-co-terephthalate)/organoclay/sodium benzoate based nanocomposite film and their antimicrobial activity. *J Food Sci*, v. 80, n. 3, p. E602-9, 2015.
- [4] Ojeda, T. F. M. Biodegradabilidade de materiais poliméricos, 2008. Tese (Doutorado.) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre - RS.
- [5] Herrera, R.; Franco, L.; Rodríguez-galán, A.; Puiggali, J. Characterization and degradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) s. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 40, n. 23, p. 4141-4157, 2002.
- [6] Jiang, L.; Wolcott, M. P.; Zhang, J. Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*, v. 7, n. 1, p. 199-207, 2006.
- [7] Azevedo, J. B.; Carvalho, L. H.; Canedo, e. L.; Barbosa, J. D.; Silva, M. W. S. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO₂. *Revista Virtual de Química*, v. 8, n. 4, p. 1115-1129, 2016.
- [8] Reddy, M. M.; Gupta, R. K.; Bhattacharya, S. N.; Parthasarathy, R. Abiotic Oxidation Studies of Oxo-biodegradable Polyethylene. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 16, n. 1, p. 27-34, 2008.
- [9] Roy, P. K.; Hakkarainen, M.; Varma, I. K.; Albertsson, A. C. Degradable polyethylene: fantasy or reality. *Environ Sci Technol*, v. 45, n. 10, p. 4217-27, 2011.
- [11] Rodrigues, T. F.; Pontes, A. S. D.; De Jesus, A. P.; Marques, H. M. D. S.; Silva, C. C. DE J.; Barletta, R. V. Nascimento, M. B. D. ; Rocha, R. D. O. A ação dos metais pesados originários de rejeitos de mineração sobre a saúde humana e seu impacto ao meio ambiente. *Revista Semioses*, v. 11, n.2, p.1-6, 2017.
- [12] Bardi M.A.G.; Munhoz, M. M.L.; Auras, R. A.; Machado, L.D.B. Assessment of UV exposure and aerobic biodegradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/starch blend films coated with radiation-curable print inks containing degradation-promoting additives. *Industrial Crops and Products*, v. 60, p. 326–334, 2014.
- [13] Rosa, D. S.; Grillo, D.; Bardi, M. A. G.; Calil, M. R.; Guedes, C. G. F.; Ramires, E. C.; Frollini, E. Mechanical, thermal and morphological characterization of polypropylene/biodegradable polyester blends with additives. *Polymer testing*, v. 28, n. 8, p. 836–842. 2009.
- [14] Costa, J. V. G.; Bardi, M. A. G.; Munhoz, M. M. L.; Machado, L. D. B. Caracterização de filmes de polietileno de baixa densidade aditivados com agentes pró-degradantes. *Revista iberoamericana de polímeros*, v. 17, n. 1, p. 20–30. 2016.
- [15] Santos, P. A. Avaliação do efeito pró-oxidante no pp, em blendas com phb, visando a biodegradação. [Tese Doutorado]: Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP; 2011.
- [16] Zini, E., Scandola, M. Green composites: an overview. *Polymer Composites*, v.32, n.12, p.1905-1915, 2011.
- [17] Bracconi, P.; Andrés, C.; Ndiaye, A. Structural properties of magnesium stearate pseudopolymorphs: effect of temperature. *International journal of pharmaceuticals*, v. 262, n. 1, p. 109–124. 2003.
- [18] Jakubowicz, I.; Enebro, J. Effects of reprocessing of oxobiodegradable and non-degradable polyethylene on the durability of recycled materials. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 316-321, 2012.
- [19] Sam, S. T.; Nuradibah, M. A.; Ismail, H.; Noriman, N. Z.; Rangunathan, S. Recent Advances in Polyolefins/Natural Polymer Blends Used for Packaging Application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v.53, n.6, p.631-644, 2014.