|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| logo_estrutura | Revista de acesso livre no site www.dema.ufcg.edu.br/revista  *Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.x, x (xxxx)xx-xx*  *ISSN 1809-8797* | REMAP |

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. Brito1

1Departamento 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 xx/xx/xxxx; revisado em xx/xx/xxxx; aceito em xx/xx/xxxx)

(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 terpolímero 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 caraterizado 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 terpolymer 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.

[[1]](#footnote-1)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 e de grande durabilidade, seu descarte no ambiente é um problema que vem sendo estudado.

O uso de polímeros biodegradáveis é uma das alternativas que tem se mostrado promissora para substituição de polímeros não biodegradáveis em algumas aplicações [2]. Dentre os polímeros biodegradáveis o amido vem sendo bastante estudado, o qual é utilizado para obtenção do amido termoplástico (TPS).

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 das moléculas lineares da amilose e das cadeias ramificadas da amilopectina [5].

A temperatura de fusão do amido (220-240°C) é acima de sua temperatura de degradação (220°C), desta forma o mesmo não pode ser processado pelas tecnologias convencionais utilizadas para polímeros termoplásticos, sendo necessário o uso de agentes plastificantes para que, reagindo com os grânulos do amido, destrua a sua cristalinidade tornando-o amorfo e assim diminuindo a temperatura de fusão, podendo ser finalmente trabalhado abaixo da temperatura de degradação [6].

O amido resultante é chamado de amido termoplástico (TPS). Entretanto, suas propriedades mecânicas são limitadas, as quais podem ser melhoradas pela obtenção de blendas de TPS com poliolefinas como, por exemplo, o polietileno [7,8]. O PE e o TPS formam blendas imiscíveis com elevada tensão interfacial, entretanto, sua interação interfacial pode ser favorecida pelo uso de agentes compatibilizantes.

Além de promover melhoria nas propriedades mecânicas do TPS, 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 reduzindo sua massa molar e favorecendo sua degradação ambiental [10].

Neste trabalho foi avaliada a eficiência dos agentes plastificantes, água e glicerol, que foram adicionados em diferentes proporções em blendas de PE/TPS. As blendas foram processadas em dois estágios, obtendo assim uma melhor mistura e tornando-as mais homogêneas. Posteriormente as composições foram caracterizadas morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mecanicamente por ensaios de tração e impacto e termicamente por calorimetria exploratória diferencial (DSC). O índice de fluidez do material extrudado também foi analisado.

1. Materiais e Métodos
   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. Água e glicerol foram utilizados como plastificantes para produção do amido termoplástico (TPS). O terpolímero de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (EMA-GMA), AX8900, fornecido pela Arkema, foi utilizado como agente compatibilizante.

2.1. 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, para atuarem como plastificantes e, em conjunto com elevada temperatura e cisalhamento, produzir o amido termoplástico. As composições formuladas, nas quais se variou os terrores de água e glicerol, estão apresentadas na Tabela 1.

O processo de extrusão foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, foi utilizada uma rosca com degasagem para remoção dos voláteis provenientes dos plastificantes. Nesta etapa, foi mantida uma temperatura de 155ºC em todas as zonas e um velocidade de rotação da rosca de 70 rpm. Na segunda etapa, foi utilizada uma rosca contendo elementos de mistura, filetes duplos e Maddock, para melhorar a dispersão do amido 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, do funil de alimentação ao bico de injeção, com molde a 30ºC.

*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 analizando-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 *sputteer coater* Desk V da Denton Vacuum.

*Ensaios 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 10ºC/min. O grau de cristalinidade do PE nas blendas foi calculado de acordo com a seguinte equação:



onde

ΔHm é a entalpia de fusão obitida na análise, ΔH0m é a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino (293 J/g) e *w* a porcentagem de PE na blenda.

1. 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. O amido pode ter atuado reduzindo 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 [10]. 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 e consequentemente redução o IF.

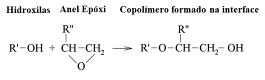


Figura 1. Possíveis reações entre as hidroxilas presentes no amido e os aneis epóxi presentes no metacrilato de glicidila (GMA).

*Morfologia*

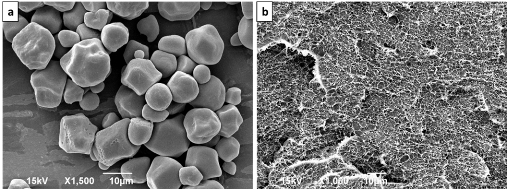
A morfologia das blendas foi analisada a partir de micrografias obtidas por MEV. A Figura 2 apresenta as micrografias do amido, Figura 2a, e do polietileno, Figura 2b, de forma individual, ou seja, antes de serem misturados para formar as blendas. A partir da Figura 2a, observa-se que o amido apresenta 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 dispersas 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 boa adesão entre o amido e o polietileno discutida anteriormente a ação do compatibilizante, o qual atuou formando ligações entre as fases da blenda.

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

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

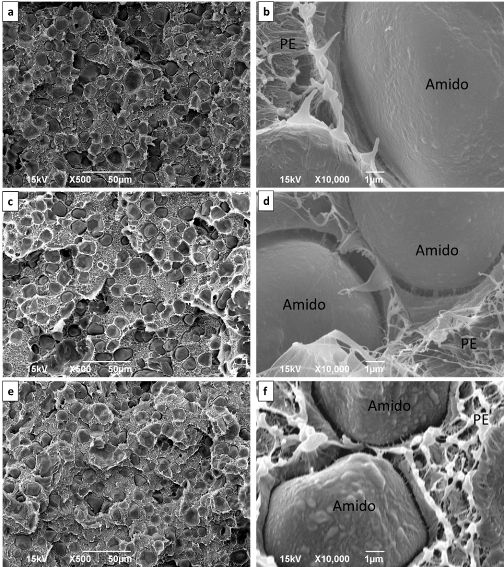


Figura 3. Micrografias obtidas por MEV para as blendas PE/TPS, composições S1 (a-b), S2 (c-d) e S3 (e-f).

*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/m2) |
| 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 (Tmi), temperatura do pico de fusão (Tm), entalpia de fusão (ΔHm) e grau de cristalinidade (Xc) 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 (Tmi). A temperatura de pico de fusão (Tm) 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 blendas apresentaram maior grau de cristalinidade que o PE, ou seja, o amido pode ter atuado como agente de nucleação acelerando o processo de cristalização. Dentre as composições estudadas, observa-se que o uso do glicerol em conjunto com a água (S3) resultou no grau de cristalinidade mais elevado. Por outro lado, o menor grau de cristalinidade foi obtido quando apenas o glicerol foi utilizado como plastificante (S1).

Tabela 3.Temperatura de início de fusão (Tmi), temperatura do pico de fusão (Tm), entalpia de fusão (ΔHm) e grau de cristalinidade (Xc) das blendas PE/TPS

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Composição | Tmi (°C) | Tm (°C) | ΔHm (J/g) | Xc (%) |
| 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 |

1. 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 aproximadamete 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] Brito, G. F.; Agrawal P.; Araújo E. M.; Melo T. J. A.; Tenacificação do Poli(Ácido Lático) pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de Metila/Metacrilato de Glicidila). *Polímeros*, 22, 2, 164-169, 2012.

[11] Pedroso, A. G.; Rosa D. S.; Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 59, 1–9, 2005.

[12] Carvalho, A. J. F.; Job, A. E.; Alves, N.; Curvelo, A. A. S.; Gandini, A.; Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydrate Polymers,* 53, 95–99, 2003.

1. E-mail do autor: [gustavobrito.ufs@gmail.com](mailto:gustavobrito.ufs@gmail.com). (G. F. Brito) [↑](#footnote-ref-1)