

REOMETRIA DE TORQUE DE NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS A PARTIR DE BLENDA ECOFLEX-AMIDO TERMOPLÁSTICO

A. A. Nascimento Filho, alvarosum@hotmail.com, UFCG, Campina Grande.

I.C. Miranda, ivo_miranda2005@hotmail.com, UFCG, Campina Grande.

E.H. Coelho, eder-henrique2011@hotmail.com, UFCG, Campina Grande.

L. H. Carvalho, laura.hecker@ufcg.edu.br, UFCG, Campina Grande.

E. L. Canedo, ecanedo2004@yahoo.com, UFCG, Campina Grande.

RESUMO

Biopolímeros e de polímeros biodegradáveis vem sendo utilizados para substituir materiais plásticos convencionais como matriz em compósitos, nanocompósitos e blendas poliméricas. O Ecoflex (PBAT) é um copoliéster alifático aromático sintético biodegradável, derivado de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico. Sua estrutura química é formada por uma parte alifática, responsável pela sua biodegradabilidade, e uma parte aromática que fornece boas propriedades mecânicas. O amido termoplástico (TPS) é um polímero biodegradável de origem vegetal e de baixa resistência mecânica, obtido pela extrusão à quente de uma mistura do amido, glicerol e água. Ambos esses materiais podem degradar durante o processamento, comprometendo suas propriedades mecânicas e, por conseguinte, suas aplicações. Neste trabalho investigou-se o efeito da incorporação de uma carga nanoparticulada (argila organofílica comercial importada C20A, em teor de 1%) no torque de blendas PBAT/TPS com teores de TPS variando de 10%, a 30% processados em temperaturas de 130, 150 e 170°C durante 20 minutos a 60 rpm.. Os resultados indicam que a degradação dos sistemas aumenta com a temperatura de processamento e composição das blendas, tendendo a ser mais severa em teores mais elevados de amido. Porém, a degradação é bem mais sensível à temperatura do que ao teor de amido das blendas. A degradação sofrida pelos sistemas com baixo teor de amido processados à baixa temperatura (130°C) é pouco significativa.

Palavras-chave: Ecoflex (PBAT), Amido termoplástico (TPS), argila organofílica, nanocompósitos, Processamento.

INTRODUÇÃO

Os materiais plásticos vêm substituindo os materiais tradicionais como os cerâmicos e os poliméricos devido à sua facilidade de moldagem e potencial de inovação, baixo custo e facilidade de manuseio. A substituição de materiais plásticos convencionais, por outros materiais menos agressivos ao meio ambiente como os polímeros biodegradáveis, é uma das soluções para diminuir o tempo que os resíduos poliméricos permanecem poluindo e agredindo o meio ambiente.

O PHB (Poli (ácido 3- hidroxibutírico), o EcoflexTM, (copolímero poliéster biodegradável de origem sintética) e o EcobrasTM (blenda de Ecoflex e amido termoplástico), são exemplos de sistemas 100% biodegradáveis classificados como biopolímero (PHB), polímero sintético (Ecoflex) ou blenda polimérica (EcobrasTM). Esses três materiais se degradam completamente no meio ambiente, no entanto, apresentam um mesmo problema: degradam durante o seu processamento, comprometendo suas propriedades mecânicas e, por conseguinte, suas aplicações

O PBAT (Ecoflex) é um copolímero sintético com boas propriedades mecânicas; trata-se de um co-poliéster estatístico baseado em butano-1, 4-diol, ácido tereftálico e ácido adípico. O amido termoplástico é um polímero de origem vegetal e de baixa resistência mecânica, obtido pela extrusão a quente do amido, glicerol e água. Ambos esses polímeros são biodegradáveis, pois se degradam completamente, em curto espaço de tempo, por ataque microbiano (fungos, bactérias e enzimas) sob condições apropriadas no meio ambiente.. Ao se desenvolver polímeros biodegradáveis, espera-se que estes permaneçam relativamente estáveis durante o processamento e uso, degradando de maneira significativa somente após o seu descarte. Várias abordagens são utilizadas para evitar a rápida degradação desses polímeros, particularmente durante o seu processamento, como a incorporação de aditivos (protetores térmicos, lubrificantes e platificantes) e o uso de extensores de cadeia e de condições mais amenas de processamento.

Atualmente, o EcobrasTM, blenda PBAT/amido com 50% de amido termoplástico em sua composição, não vem sendo comercializado no Brasil. Sendo assim, o foco dessa pesquisa reside na obtenção e caracterização reológica de blendas PBAT/amido termoplástico com teores de amido variando de 10-30% e de seus nanocompósitos com teor de argila organofílica mantido constante em 1% em peso, processados em três

temperaturas distintas visando avaliar o efeito da temperatura de processamento, teor de amido e incorporação da argila na degradação dos sistemas.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas foram o PBAT (Ecoflex™) comercializado sob o código Blend FC1200 e adquirido junto à BASF, o Amido Termoplástico (TPS) – comercializado sob o código Beneform 4180 e adquirido junto à Ingredion e utilizado em concentrações de 10, 20 e 30%, e a argila organofílica comercial Cloisite C-20A importada da Southern Clay Products utilizada na concentração de 1% em peso.

Antes do processo de mistura o Amido Termoplástico (TPS) foi seco a 60°C por 4 horas, em estufa com circulação de ar para remover a umidade. Os nanocompósitos PBAT/TPS/1% argila C20A com distintos teores de amido termoplástico (10, 20 e 30%) foram processados em um misturador interno Haake Rheomix 3000 operando com rotores do tipo “roller” a 60 rpm a 130, 150 e 170°C durante 20 minutos. Todos os ingredientes foram misturados a seco e adicionados simultaneamente ao misturador.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 abaixo mostra as curvas de torque e temperatura versus tempo para três amostras de nanocompósitos de composição PBAT/TPS10%/C20A1% processados em três temperaturas distintas (130, 150 e 170 °C).

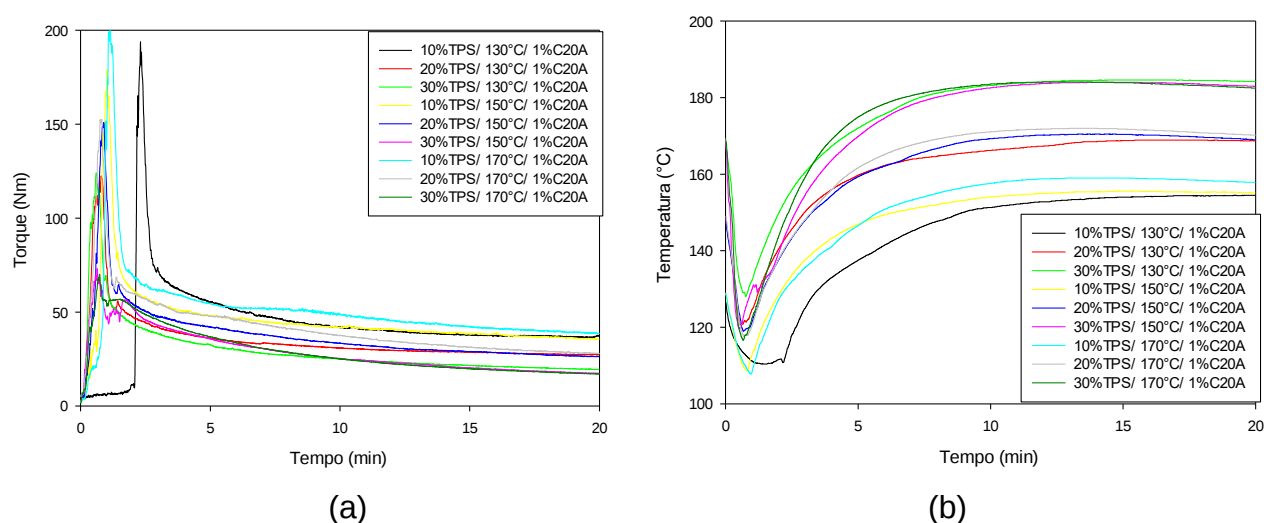


Figura 1:(a) Torque versus tempo e (b) temperatura versus tempo

Verifica-se que a introdução do material na câmara de mistura provoca um aumento inicial do torque, em razão do material ainda estar sólido e este aumento depende da força exercida pelo operador. A temperatura na câmara diminui devido ao material estar a uma temperatura mais baixa que o interior da câmara de mistura. Com o decorrer do tempo, a temperatura aumenta, devido à dissipação da energia mecânica fornecida pelo motor do misturador através dos rotores e, o torque diminui, pois há a redução da viscosidade devido ao aumento da temperatura. Logo o torque Z é diretamente proporcional à viscosidade do fundido $\square$:

$$Z \propto \eta$$

Outro fator que influencia o decréscimo do torque é a massa molar média do polímero. Se esta for reduzida (devido à degradação do polímero por cisão de cadeia), a viscosidade diminui e, conseqüentemente, o torque é reduzido; se essa aumentar devido à reticulação, o torque aumenta. Para todos os termoplásticos conhecidos (com pouquíssimas exceções) a viscosidade depende da massa molar média ponderal M_w de acordo com a clássica “lei da potência 3,4” (Akcelrud, 2007). Para o processamento a temperatura constante se um polímero fundido com índice de pseudoplasticidade n :

$$\eta \propto M_w^{2,5+n}$$

(Alves e Canedo, 2015; Alves et al, 2016). Porém, o torque depende também da temperatura. Conseqüentemente, a queda do torque ao final do processamento pode ser atribuída ao efeito combinado do aumento da temperatura do fundido e à redução da massa molar da matriz.

A Figura 2 mostra as curvas de torque versus tempo no misturador interno para todas as amostras entre 15 – 20 minutos de processamento para uma melhor visualização desse processamento terminal.

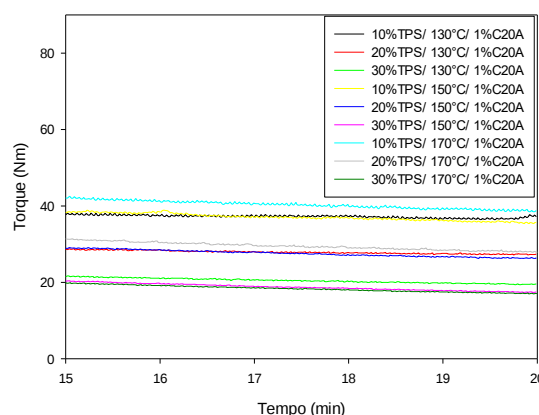


Figura 2 : Torque versus tempo no intervalo de 15-20 minutos de processamento

Observa-se que o material parece ficar substancialmente fundido a partir de 8 minutos (Fig 1a). Pode-se assim considerar o processo no estágio final de processamento do fundido para $T > 8$ minutos, nesse estágio a temperatura aumenta e o torque diminui, o que evidencia que o processamento, nesse sistema, promove redução de massa molar. Um parâmetro que pode ser utilizado para avaliar quantitativamente o efeito da degradação sofrida pelo polímero durante o processamento é dado pela redução relativa do torque, descontada a queda atribuída ao aumento da temperatura, o que pode ser estimado através da seguinte equação (Canedo e Alves, 2015):

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T - T^*)\}$$

onde Z^* é o torque ajustado a uma temperatura de referência T^* que nesse caso foi escolhida como sendo $T^* = 150^\circ\text{C}$, ou seja a temperatura intermediária entre as três temperaturas de processamento adotadas. Esse torque é o que seria observado se a temperatura de processamento em todas as amostras fosse T^* , e β é o coeficiente exponencial de temperatura do polímero. No caso do PBAT, o valor $\beta \approx 0,02^\circ\text{C}^{-1}$ foi determinado em nosso laboratório.

Com este parâmetro pode-se comparar diferentes casos e estimar o efeito da formulação e das condições de processamento na magnitude da degradação.

A queda relativa do torque modificado no intervalo de tempo Δt em torno do tempo de processamento t pode ser estimada a partir dos dados de torque modificado versus tempo, geralmente no estágio final do processamento (Canedo e Alves, 2015).

$$\xi_z = \frac{\Delta Z^*}{\bar{Z}^*}$$

Para intervalos de tempo relativamente pequenos a razão $\xi_z/\Delta t$ é uma boa medida da taxa relativa (logarítmica) de variação do torque ajustado à temperatura de referência por minuto de processamento (R^*) (Canedo e Alves, 2015):

$$R^* = -\frac{d \ln Z^*}{dt} \equiv -\frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \approx \frac{1}{\bar{Z}^*} \frac{\Delta Z^*}{\Delta t}$$

$$R = \frac{1}{\bar{Z}} \frac{\Delta Z}{\Delta t}$$

onde R é a taxa de variação do torque bruto.

A partir dos gráficos anteriores foi obtida a Tabela 1 que mostra os valores médios e intervalos de variação da temperatura, torque e torque ajustado entre 15 e 20 minutos de processamento para todos os nanocompósitos TPS (10,20, 30%)/PBAT com 1% de C-20A nas três temperaturas de processamento utilizadas.

Tabela 1: Dados coletados a partir dos gráficos Temperatura e Torque versus o tempo entre 15-20 minutos para os nanocompósitos com TPS (10,20,30%)/PBAT com 1% de C-20^a

	PBAT/10%TPS/1%C20A			PBAT/20%TPS/1%C20A			PBAT/30%TPS/1%C20A		
	130	150	170	130	150	170	130	150	170
ΔZ^* (Nm)	0,084	-1,4	-2,1	-2,7	-2,6	-2,9	-3,3	-3,4	-2,7
ΔT (°C)	0,5	-0,1	-0,5	-0,5	-1,4	-1,1	-1,2	-1,6	-1,4
$\bar{Z}^*$ (Nm)	40,6	40,7	40,8	41,3	41,0	36,7	47,8	44,9	35,7
R^* (min ⁻¹)	0,0004	-0,0069	-0,0103	-0,0131	-0,0127	-0,0158	-0,0138	-0,0152	-0,0151

A última linha da Tabela 1, (R*) corresponde à diminuição do torque que não é atribuída ao efeito da temperatura. Isto é, à variação do torque devido à degradação.

Conforme os dados reportados na Tabela 1, observa-se que, de modo geral, a queda efetiva do torque (e, portanto, da massa molar média) aumenta com a temperatura e com o conteúdo de amido. A degradação sofrida pelos sistemas a 130°C, particularmente com baixo teor de amido, é muito pequena. Esta aumenta com a temperatura e, provavelmente, com o teor de amido. A degradação dos sistemas com 20 e 30% de amido é muito semelhante. Para determinar o efeito do teor de amido nessa propriedade ou se há um teor limite ou ponto de saturação, testes teriam ser realizados, ao menos em triplicata.

CONCLUSÃO

Nanocompósitos contendo 1% de argila nanoparticulada foram obtidos a partir de blendas de PBAT/amido termoplástico contendo teores variados de amido. Os sistemas foram caracterizados por reometria de torque em diferentes temperaturas de processamento. Os resultados indicam que a degradação dos sistemas aumenta com a temperatura de processamento e composição das blendas, mas que é bem mais sensível à temperatura do que ao teor de amido das blendas. A degradação sofrida pelos sistemas com baixo teor de amido processados à baixa temperatura (130°C) é pouco significativa.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. Fundamentos da Ciência dos Polímeros. Manole, Baruri, SP, 2007
- ALVES, T. S.; SILVA NETO, J.E.; SILVA, S.M.S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. *Polymer Testing*, v. 50, p. 94-100, 2016.
- ALVES, T.S; CANEDO, E. L. Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório. Workshop CFD/UFCG, Campina Grande, 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.1892. 5921.
- BASF, Joncryl® - water-based polymers. Disponível em:
<<http://www.basf.com/group/corporate/en/brand/JONCRYL>>. Acessado em 2015.
- GUERRA, P. M. Modificação química do amido de mandioca e blendagem com poliéster biodegradável. 2010. 86p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010
- HARADA, J.,MATOSSO,L.- Uma análise das diferenças entre plásticos biodegradáveis, compostáveis e de fontes renováveis. *Plástico Industrial*, 38, Mar. 2011.
- PELLICANO, Marília - Desenvolvimento e caracterização de blendas PHBV/Ecoflex e suas modificações com amidos/ Marília Pellicano. Dissertação (Mestrado). UFSCar, 2008. 130f.

ABSTRACT

Biopolymers and biodegradable polymers have been used to replace conventional plastic materials as matrices in composites, nanocomposites and polymer blends. Ecoflex (PBAT) is a synthetic biodegradable aliphatic-aromatic copolyester derived from 1,4-butanediol, adipic acid and terephthalic acid. Its chemical structure has an aliphatic part, responsible for its biodegradability and an aromatic moiety that provides good mechanical properties. Thermoplastic starch (TPS) is a biodegradable polymer with low mechanical strength which is obtained by hot extrusion of a mixture of starch, glycerol and water. Both these materials may degrade during processing, impairing their mechanical properties and thus their applications. In this study the effect of incorporation of a nanoparticulate filler (commercial organoclay imported C20A, 1% content) on the torque rheometry of PBAT/TPS blends with TPS contents ranging from 10% to 30% processed at three

different temperatures (130, 150 and 170°C) for 20 minutes at 60 rpm, were investigated. Results indicate that degradation of the systems increases with processing temperature and are sensitive to the blend composition, tending to be more severe at higher levels of starch. However, degradation is much more sensitive to temperature than to the amount of starch on the blends. The degradation suffered by the systems with low starch content processed at low temperature (130 ° C) was negligible.