

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS, MECÂNICAS E TÉRMICAS DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DO NANOCOMPÓSITO POLI(BUTILENO SUCCINATO)
(PBS)/AMIDO TERMOPLÁSTICO (TPS) REFORÇADO COM NANOCRISTAIS DE
CELULOSE (NCC)**

T. H. S. Maia¹, P. I. C. Claro¹, H. S. M. Lopes¹, L. H. C. Mattoso², M. José², A. A.
Lucas¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São
Carlos (UFSCar), São Carlos, São Paulo, Brasil

²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa
Instrumentação, São Carlos, São Paulo, Brasil
Rodovia Washington Luís (SP-310), Km 235
São Carlos, São Paulo – Brasil
E-mail: thiago.h.s.maia@gmail.com

RESUMO

Os nanocompósitos à base de poli(butilenosuccinato) (PBS) e amido termoplástico (TPS) foram preparados a partir do estado fundido. Estudos recentes mostram o potencial do uso de nanocristais de celulose (NCC) como um compatibilizante entre blendas de poliésteres e TPS, de modo que este trabalho tem como objetivo investigar o potencial uso de NCC (nas concentrações de 0, 2, 4 e 6% em peso no TPS) como compatibilizante e/ou como reforço. A morfologia dos nanocristais de celulose e nanocompósitos foi investigada por microscopia eletrônica. As propriedades mecânicas foram determinadas por ensaio de tração e as propriedades térmicas foram determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Os resultados reológicos e as micrografias sugerem a ação de compatibilizante dos NCC na blenda. Constatou-se que a adição de até 4% em peso de NCC age como reforço na blenda.

PALAVRAS CHAVE: amido termoplástico, poli(butilenosuccinato), nanocristal de celulose, compatibilização, blenda.

INTRODUÇÃO

O PBS é sintetizado por policondensação de butanodiol e ácido succínico, tem boas propriedades mecânicas, natureza semicristalina, boa estabilidade térmica, boas propriedades de processamento e baixa temperatura de fusão^(1,2). No entanto o preço do PBS ainda é elevado quando comparada com poliolefinas⁽³⁾. O TPS é economicamente viável e pode ser produzido a partir de uma variedade de fontes nativas, incluindo o milho, trigo, arroz, batata e mandioca. No entanto, o TPS puro é frágil e hidrofílico⁽⁴⁻⁶⁾. A mistura entre PBS e TPS pode equilibrar os inconvenientes de ambos os polímeros biodegradáveis, propriedades mecânicas ruins do TPS e alto custo de PBS. A mistura pode ser eficaz usando compatibilizantes adequados e modificação química de polímeros antes da mistura^(7,8).

Há muitas investigações relatadas sobre PBS e TPS. Estudos anteriores demonstraram que o TPS feito a partir de milho ceroso (abaixo de 2% (m/m) de amilose) misturado com PBS tem uma melhor capacidade de processamento e as propriedades mecânicas do que o TPS produzido a partir de milho ou mandioca (entre 20 a 30% (m/m) de amilose) misturado com PBS⁽⁹⁾. Outro grupo de pesquisa demonstrou a compatibilidade de misturas de PBS/TPS com anidrido maléico/peróxido e metileno difenil diisocianato (MDI) em misturador interno pelo aumento das propriedades mecânicas e uma boa adesão interfacial de PBS/amido⁽¹⁰⁾. Um trabalho recente sugere que a utilização de NCC como compatibilizantes e como reforço em misturas de TPS com PBAT⁽¹¹⁾.

Neste trabalho, o potencial do uso de NCC como um compatibilizante e como um reforço em misturas TPS/PBS foi investigado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais: poli(butileno succinato) (PBS) com densidade de 1,26 g/cm e índice de fluidez (MFI) de 20 g / 10 min (190 ° C e 2,16 kg), fornecido pela NaturePlast®; amido de mandioca; e solução de 11,5% em peso NCC em água da Universidade de Maine, lote # 2013-FPL-CNC-051.

Preparação da Blenda

NCC em diferentes concentrações foi adicionado ao glicerol usando homogeneizador dispersor (Ultra-Turrax IKA T18). O teor de glicerol adicionado ao amido termoplástico foi mantido em 25% em peso. A quantidade de NCC substituiu parte do amido. Em seguida foi realizado o condicionamento da mistura em uma estufa a 90 °C durante 12 horas. As composições de TPS foram plastificadas em uma extrusora dupla rosca (Coperion 18 mm) a 300 rpm e o perfil de temperatura do canal de alimentação para a matriz foi de 100°C/105°C/110°C/115°C/120°C/130°C/120°C. O PBS/TPS 70/30 foram misturados usando uma extrusora de dupla rosca (Baker & Perkins MP &-19TC) a 100 rpm, o perfil de temperatura do canal de alimentação para a matriz foi 135°C/140°C/145°C/140°C/135°C. Os filmes do compósito foram obtidos em extrusora monorosca com matriz plana (AX Plásticos) a 50 rpm, o perfil de temperatura do canal de alimentação para a matriz foi 135°C /145°C/160°C. Seguido pela prensagem em prensa hidráulica (Marconi MA 098/A), utilizando 5 toneladas de pressão durante um minuto a uma temperatura de 140 °C. Todas as composições dos filmes são apresentadas na Tabela 1. Vale a pena salientar que a quantidade desejada de NCC foi adicionada ao TPS, antes do processamento em extrusora dupla rosca, onde (TPS + NCC) foram posteriormente misturados com PBS.

Tabela 1– Composição dos filmes processados.

Amostra	NCC [% em peso] no TPS	TPS + NCC [% em peso]	PBS [% em peso]
<i>PBS/TPS 0%</i>	0	30	70
<i>PBS/TPS 2%</i>	2	30	70
<i>PBS/TPS 4%</i>	4	30	70
<i>PBS/TPS 6%</i>	6	30	70

Análise Morfológica

Os nanocristais de celulose (NCCs) foram analisados por micrografias em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), modelo Tecnai™ F20 G2, no modo STEM, em campo claro e campo escuro. A amostra foi preparada a partir da suspensão de gel de nanocristais, dispersa por sonificação, diluída em solução de

1,5% (v/v) de acetato de uranila, e depositado em grid de cobre de 400 mesh. Através do software Image J pela técnica de pixel de micrografias, foi dimensionado o tamanho dos nanocristais.

A seção transversal dos filmes obtidos a partir de fratura criogénica foi analisada por micrografias obtidas a partir de um microscópio electrónico de varredura com emissão de campo (FEG-SEM), modelo JMS-6701F (JEOL®), utilizando uma tensão de aceleração de 2kV. As amostras foram montadas em bases de cobre, e em seguida, revestidas com carbono.

Os filmes processados foram estirados horizontal e verticalmente até um pouco antes do seu rompimento. As amostras foram estiradas em uma máquina universal de ensaios Emic®, com velocidade de 5 mm/min. Em seguida foram fraturadas por criogenia; coladas em stubs de alumínio com fita de carbono; e recobertas com carbono. As análises foram obtidas da superfície de fratura em um microscópio de varredura modelo JMS 6510 (JEOL®) com uma voltagem de 5kV.

Análise Reológica

Os ensaios foram realizados em regime oscilatório (de placas paralelas) em equipamento Rheometrics ARES® à temperatura de 130 °C, usando distância entre as placas de 1 mm, numa atmosfera inerte de nitrogênio, com frequência entre 0,01 e 100 rad/s, e uma deformação constante de 1%, sendo previamente observada a região viscoelástica linear.

Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado numa máquina de ensaio universal Instron®, modelo 5569, de acordo com ASTM D 882-12⁽¹²⁾ a uma velocidade de 12,5 mm / min com uma célula de carga de 50 kgf, a 25 ° C (± 2 ° C) e uma humidade relativa de 50% (± 5 %). O módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento à ruptura foram avaliados.

Análise Térmica

A caracterização termogravimétrica (TG) foi realizada em atmosfera de ar sintético, sob uma razão de aquecimento de 10 °C/min, em um equipamento Q500, marca TA Instruments.

As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento marca TA Instruments, modelo Q100, através da medição de fluxo de calor. Fez-se uma corrida de -90 °C a 150 °C seguido de um resfriamento até -90 °C e de uma segunda corrida de aquecimento até 150 °C a uma taxa de 10 °C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Morfológica

As micrografias de NCC em campo escuro e em campo claro são apresentadas nas Figura 1-a e 1-b, respectivamente. Os nanocristais possuem 178 ± 59 nm de comprimento, 14 ± 5 nm de diâmetro e a razão de aspecto (comprimento/diâmetro) é de aproximadamente 13.

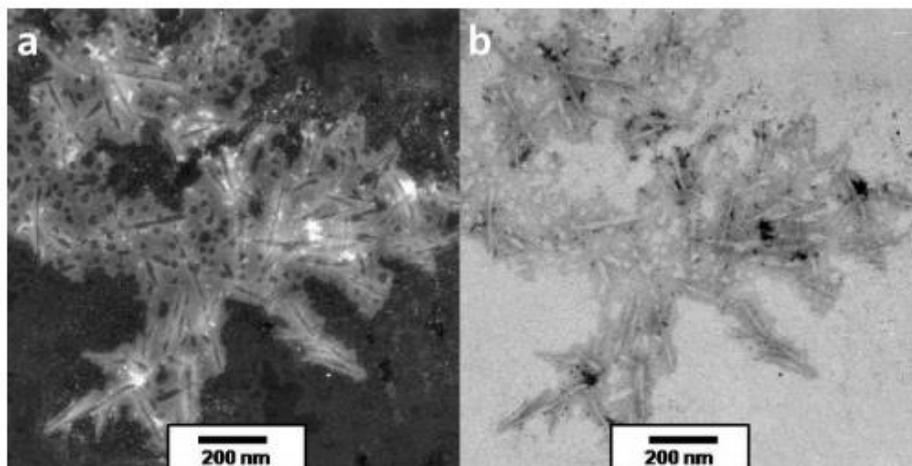


Figura 1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCC, (a) em campo escuro e (b) em campo claro.

Na mistura de PBS/TPS sem NCC pode-se observar a fase dispersa em uma matriz de PBS, com espaços vazios por toda a matriz (indicado por setas amarelas na Fig. 2-a). Por outro lado, uma boa dispersão do TPS com nanocristais na matriz PBS é evidenciado pela redução dos vazios observados (Fig. 2-b, Fig. 2-c e Fig. 2-d). Os nanocristais de celulose foram dispersos na fase de TPS (indicado por setas vermelhas na Fig. 2-b, Fig. 2-c e, a Fig. 2-d).

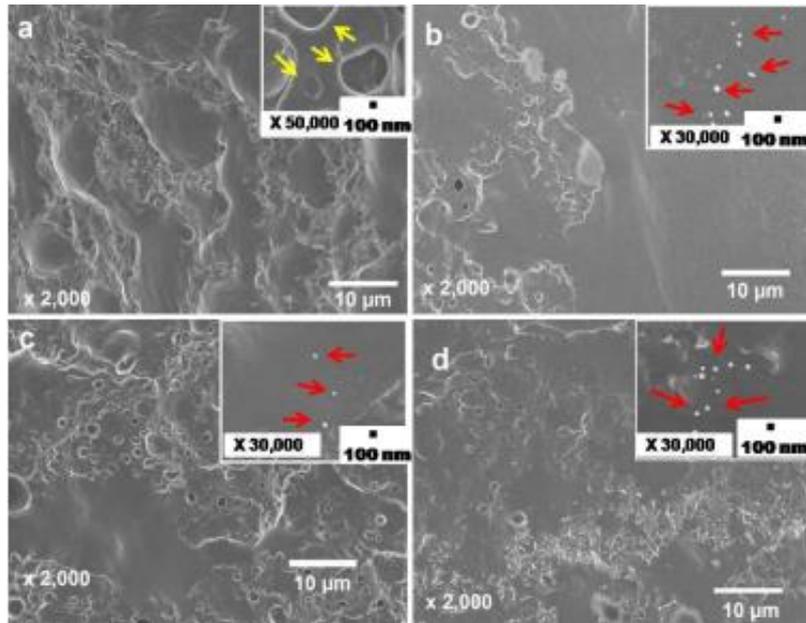


Figura 2 – Micrografias obtidas em MEV-FEG para as diferentes concentrações: (a) PBS/TPS 0%, (b) PBS/TPS 2%, (c) PBS/TPS 4%, (d) PBS/TPS 6%.

As microscopias dos filmes alongados (biaxialmente) foram realizadas a fim de identificar adesão interfacial entre os componentes do material. Na Figura 3-a observa-se o “descolamento” da fase de TPS, enquanto que na Figura 3-b notam-se regiões ancoradas onde há resistência a essa separação de fases e a formação de defeitos internos.

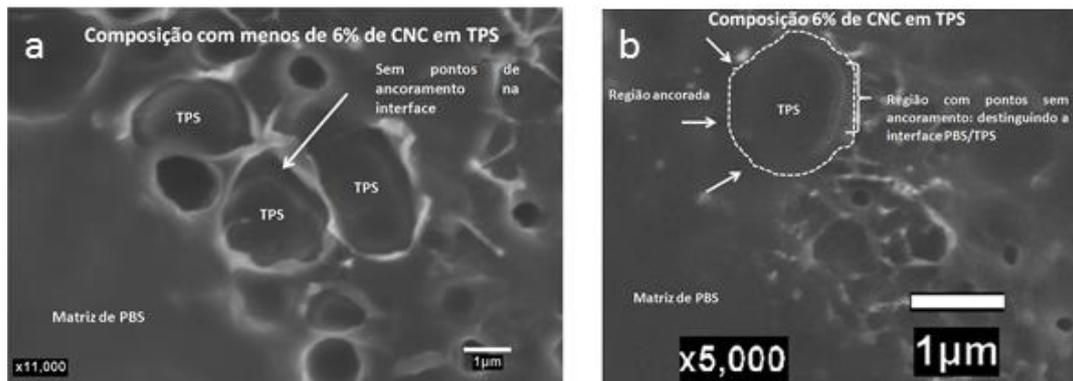


Figura 3 – Micrografia obtida em MEV-FEG para os filmes biorientados: (a) PBS/TPS 4%, (b) PBS/TPS 6%

Análise Reológica

O PBS apresentou comportamento típico de polímero fundido na região terminal: G' e G'' aumentaram com a frequência (ω), enquanto G'' permaneceu maior do que G' (Figura 4). O G'' maior indica que o PBS fundido possui característica

viscosa mais predominante, isto é, com comportamento mais próximo a um líquido viscoso do que a um sólido elástico. A adição de TPS e NCC aumentou ambas as contribuições G' e G'' dos compósitos, especialmente dentro da região terminal. G' e G'' também se tornam quase independentes da frequência com o aumento do teor de NCC. Além disso, a diminuição da inclinação das curvas de G' e G'' indica a transição de um comportamento reológico do tipo líquido viscoso para um sólido elástico e com o aumento no teor NCC na mistura observa-se que G' aumenta de maneira mais acentuada do que G'' ^(13,14). Nas Figuras 4-c, 4-d, 4-e, 4-f, e 4-g pode-se observar a aproximação das curvas G' e G'' com o aumento da concentração do NCC na mistura.

Esta transição também foi demonstrada pela curva de amortecimento ($\tan \delta$), na qual se observou significativa redução na inclinação para concentrações maiores que 4% em peso de NCC, o que implica que o material se torna mais elástico e dissipa muito menos energia durante a deformação de cisalhamento em comparação com as amostras com menores teores de NCC (Figura 4-b), sendo está uma indicação de melhora na interação entre os componentes das misturas⁽¹³⁾.

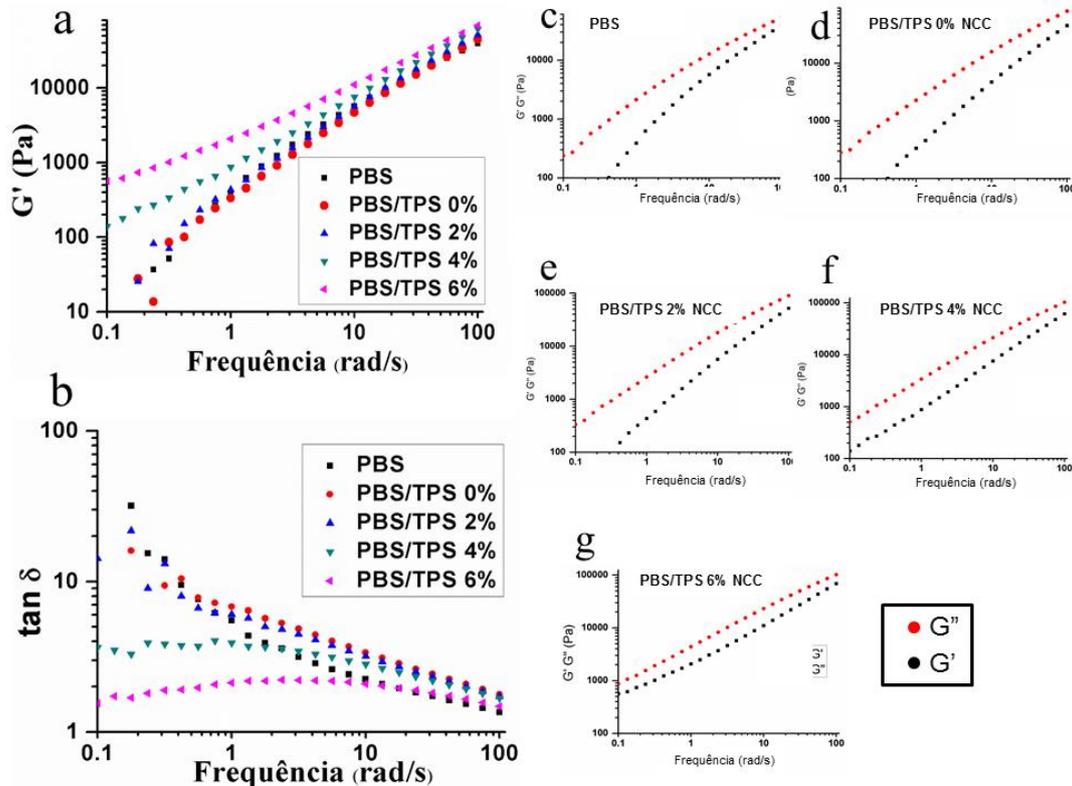


Figura 4 – (a) Módulo de armazenamento e (b) amortecimento para todas as composições. Módulo de armazenamento e de perda para o (c) PBS, (d) PBS/TPS 0%, (e) PBS/TPS 2%, (f) PBS/TPS 4% e (g) PBS/TPS 6%

Ensaio de Tração

A Tabela 2 mostra os resultados de resistência à tração, módulo de elasticidade e o alongamento na ruptura dos filmes obtidos a partir do ensaio de tração.

Tabela 2 – Propriedades de tração para as misturas de PBS/TPS com vários teores de NCC.

Amostra	Resistência a Tração (Mpa)	Módulo de Young (GPa)	Elongação na Ruptura (%)
<i>PBS/TPS 0%</i>	17.9 (± 0.9)	0.51 (± 0.04)	6.0 (± 0.9)
<i>PBS/TPS 2%</i>	18.5 (± 0.8)	0.55 (± 0.03)	6.0 (± 0.5)
<i>PBS/TPS 4%</i>	21.7 (± 0.8)	0.70 (± 0.04)	5.1 (± 0.2)
<i>PBS/TPS 6%</i>	19.2 (± 0.4)	0.43 (± 0.01)	9.1 (± 0.7)

A adição de até 4% em peso de NCC na fase TPS promove o aumento da resistência à tração e do módulo de Young do compósito, em contrapartida diminui a elongação na ruptura, ou seja, os nanocristais atuam como reforço no material tornando-o mais rígido. Já a composição PBS/TPS com 6% em peso de NCC (na fase TPS) mostrou uma queda na resistência à tração e no módulo de elasticidade, com um aumento de quase 100% de alongamento na ruptura em comparação com a composição de PBS/TPS 4%.

Em filmes de PBAT/TPS com a adição de nanocristais de celulose é observado aumento da resistência à tração e módulo de elasticidade para ruptura para a concentração máxima de até 6% em peso de NCC em relação à fase de TPS, enquanto que para concentrações superiores a 6% é observado aumento da elongação na ruptura⁽¹¹⁾.

O aumento na concentração de NCC aumenta a interação da carga com a matriz (TPS) por meio das ligações de hidrogênio que poderiam aumentar a resistência e dificultar o alongamento das cadeias dentro da fase de amido^(15,16). A recuperação da deformação plástica e a perda de rigidez para o aumento do teor de NCC é uma questão difícil de ser explicada, uma vez que outros estudos com nanocristais de celulose também relatam este comportamento⁽¹⁷⁾. Contudo, tal comportamento pode estar associado às interações presentes na interfase PBS/TPS promovidas pelos nanocristais de celulose como observado nas micrografias e no ensaio reológico.

Análise Térmica

Os resultados de DSC podem ser observados na Figura 5 e na Tabela 3. Observou-se que o aumento na concentração de NCC aumenta a cristalinidade do material medido pela entalpia de fusão no resfriamento, com a intenção de desconsiderar os efeitos da umidade no primeiro aquecimento. No resfriamento, nota-se interferência da fase de TPS na cinética de cristalização do PBS, reduzindo a temperatura de cristalização ($T_{cc\ onset}$) do homopolímero.

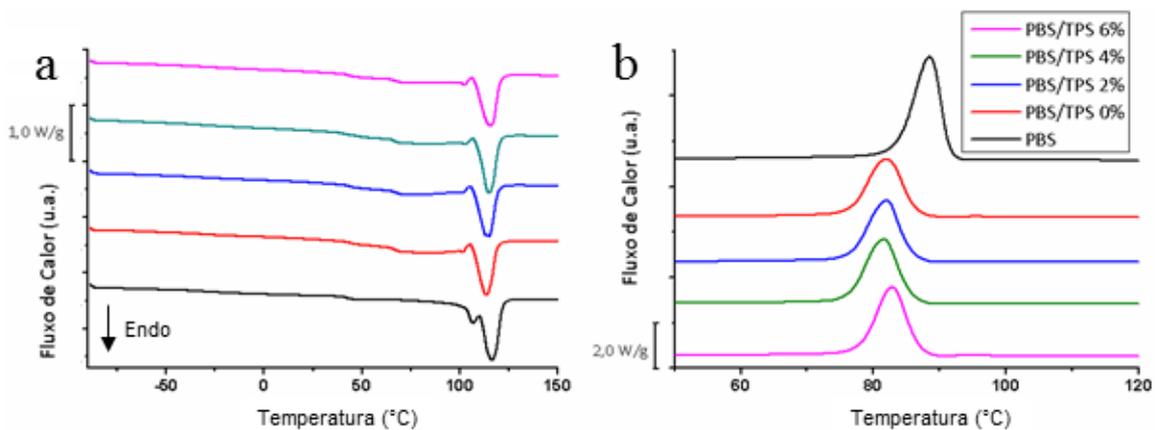


Figura 5 – Curvas de DSC (a) primeiro aquecimento e (b) resfriamento.

Tabela 3 – Resultados de cristalização e temperatura de início de cristalização.

Amostra	Grau de Cristalinidade (%)	$T_{cc\ onset}$ (°C)
<i>PBS</i>	62,3	91,5
<i>PBS/TPS 0% NCC</i>	61,5	86,4
<i>PBS/TPS 2% NCC</i>	62,0	85,8
<i>PBS/TPS 4% NCC</i>	66,6	85,7
<i>PBS/TPS 6% NCC</i>	66,9	87,0

Os resultados obtidos pela análise termogravimétrica mostram a perda de massa com o aumento da temperatura. No intervalo entre 50 a 150 °C ocorre a evaporação da água. A presença de água ocorre pelo caráter hidrofílico tanto do TPS (pela presença de grupos hidroxila) quanto do PBS (pela presença dos grupos hidroxila e carbonila)^(18,19). A degradação do glicerol e do TPS inicia-se a 280 °C⁽¹⁹⁾, contudo alguns artigos sugerem que há evaporação do glicerol em temperaturas entre 150 a 250 °C⁽²⁰⁾. Ainda, nesta região pode estar sobreposto o pico de degradação dos nanocristais de celulose que se iniciam em torno de 280 °C⁽²¹⁾. O PBS homopolímero inicia-se em temperatura de 330 °C e em 340 °C quando

misturada com o TPS, com taxa máxima de degradação em 380 °C para ambos. O último evento inicia-se em torno de 420 °C e termina próximo de 470 °C e está relacionado a oxidação dos compostos inorgânicos.

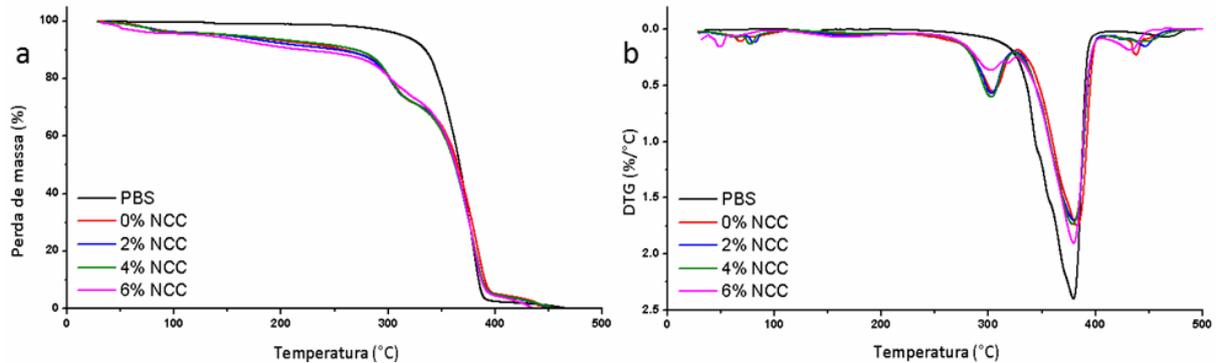


Figura 6 – Análise termogravimétrica (a) perda de massa e (b) derivada da perda de massa (DTG).

CONCLUSÃO

A presença de NCC nas misturas proporcionou um efeito sobre as propriedades de tração: parâmetros módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura de todos os filmes em comparação com PBS/TPS sem nanocristais, mostrando o potencial do uso de NCC como um reforço para misturas de PBS/TPS.

As micrografias mostraram uma diminuição no número dos espaços vazios na matriz de PBS/TPS com o aumento da concentração de nanocristais, demonstrando o potencial da utilização de NCC como um compatibilizante para estas misturas. O aumento nas propriedades mecânicas está relacionado com a diminuição dos espaços vazios observados⁽¹¹⁾.

A independência do módulo de armazenamento (G') e o fator de perda ($\tan \delta$) com a frequência mostrou boa interação entre os componentes. A diminuição da inclinação nas curvas de G' e G'' indicam uma transição de um comportamento reológico do tipo líquido viscoso para um sólido elástico^(14,17).

A adição de TPS reduz a estabilidade térmica da blenda principalmente pela forte interação com a água e o glicerol (plastificante), devido à presença dos grupos hidroxila e a formação de ligações de hidrogênio, entre esses componentes. Adicionalmente, o TPS possui temperatura de degradação inferior ao PBS, contudo

essa temperatura é superior as temperaturas de processamento e aplicação do material, não trazendo prejuízo para o desempenho do compósito em serviço.

REFERÊNCIAS

- 1 YOO, E.; IM, S. Melting behavior of poly (butylene succinate) during heating scan by DSC. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 37, n. 13, p. 1357-1366, 1999. ISSN 1099-0488.
- 2 MUTHURAJ, R.; MISRA, M.; MOHANTY, A. K. Biodegradable Poly (butylene succinate) and Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 3, p. 336-349, 2014. ISSN 1566-2543.
- 3 HE, Y.-S. et al. Crystallization behavior of partially miscible biodegradable poly (butylene succinate)/poly (ethylene succinate) blends. **Thermochimica acta**, v. 529, p. 80-86, 2012. ISSN 0040-6031.
- 4 MOAD, G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 2, p. 218-237, 2011. ISSN 0079-6700.
- 5 PEREIRA, A. et al. Effect of starch type on miscibility in poly (ethylene oxide)(PEO)/starch blends and cytotoxicity assays. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 2, p. 443-451, 2011. ISSN 0928-4931.
- 6 ZULLO, R.; IANNACE, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 2, p. 376-383, 2009. ISSN 0144-8617.
- 7 MANI, R.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends—III. Effect of amylopectin to amylose ratio in starch. **European polymer journal**, v. 34, n. 10, p. 1467-1475, 1998. ISSN 0014-3057.
- 8 _____. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters. **European Polymer Journal**, v. 37, n. 3, p. 515-526, 2001. ISSN 0014-3057.
- 9 LI, J. et al. Comparative study on the blends of PBS/thermoplastic starch prepared from waxy and normal corn starches. **Starch-Stärke**, v. 65, n. 9-10, p. 831-839, 2013. ISSN 1521-379X.
- 10 SUTTIRUENGWONG, S.; SOTHO, K.; SEADAN, M. Effect of Glycerol and Reactive Compatibilizers on Poly (butylene succinate)/Starch Blends. **Journal of Renewable Materials**, v. 2, n. 1, p. 85-92, 2014. ISSN 2164-6325.
- 11 SILVA, J. B. D. et al. **TPS/PBAT Blends Cellulose Nanowhiskers Nanocomposites**. 12th International Conference on Biocomposites. Niagara Falls, ON, Canada 2012.
- 12 STANDARD, A. **D882 (2010) Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting**. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003, doi: **10.1520/D0882-10** 2011.
- 13 TEN, E. et al. Effects of cellulose nanowhiskers on mechanical, dielectric, and rheological properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisiker composites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 7, p. 2941-2951, 2012. ISSN 0888-5885.
- 14 BRETAS, R. E. **Reologia de polímeros fundidos**. Editora da UFSCar, 2005.
- 15 LU, Y.; WENG, L.; CAO, X. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites—reinforced plasticized starch biocomposites. **Carbohydrate polymers**, v. 63, n. 2, p. 198-204, 2006. ISSN 0144-8617.

- 16 SIQUEIRA, G. et al. High reinforcing capability cellulose nanocrystals extracted from *Syngonanthus nitens* (Capim Dourado). **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 289-298, 2010. ISSN 0969-0239.
- 17 OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 66, n. 15, p. 2776-2784, 2006. ISSN 0266-3538.
- 18 MA, X. et al. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p. 1-8, 2009. ISSN 0144-8617.
- 19 MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: Effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability behavior. **International Journal of Plastics Technology**, v. 13, n. 2, p. 163-185, 2009. ISSN 0972-656X.
- 20 PRACHAYAWARAKORN, J.; SANGNITIDEJ, P.; BOONPASITH, P. Properties of thermoplastic rice starch composites reinforced by cotton fiber or low-density polyethylene. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 425-433, 2010. ISSN 0144-8617.
- 21 KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, n. 2, p. 337-345, 2010. ISSN 0144-8617.

MECHANICAL, RHEOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES OF THE BIODEGRADABLE FILMS OF NANOCOMPOSITE BASED ON POLY(BUTYLENE SUCCINATE) (PBS)/ THERMOPLASTIC STARCH (TPS) REINFORCED WITH CELLULOSE NANOCRYSTALS (CNC)

ABSTRACT

Nanocomposites based on blends poly(butylene succinate) (PBS) and thermoplastic starch (TPS) were prepared from the melt state. Recent studies show the potential of using cellulose nanocrystal(CNC) as a compatibilizer in TPS/polyesters polymeric blends, so this work aims to investigate the potential of using CNC (0, 2, 4 and 6% w/w on TPS phase) as a compatibilizer and as a reinforcer. The morphology of cellulose nanocrystals and nanocomposites were investigated by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM), respectively. The mechanical properties were determined by tensile test and thermal properties were determined by differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric (TG). The rheological results and micrographs suggest the compatibilizing action of the NCC in the blend. It was observed that addition of up to 4% w/w NCC acts as reinforcement in the blend.

Keywords: thermoplastic starch, poly(butylene succinate), cellulose nanocrystal, compatibility, blends.