

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

EFEITO DE CICLOS DE REPROCESSAMENTO NA DEGRADAÇÃO DE BLENDA DE POLIPROPILENO E AMIDO TERMOPLÁSTICO

Andréa B. Martins^{1*}, Manoela P. Machado¹, Augusto M. Silveira¹, Ruth M. C. Santana¹

¹Laboratório de Materiais Poliméricos, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS

*andrea_bercini@ufrgs.br

Resumo: A reciclagem mecânica afeta as propriedades e a durabilidade de materiais poliméricos. Neste contexto, foi investigada a influência de múltiplos ciclos de reprocessamento por injeção nas propriedades mecânicas, superficiais e colorimétricas de blendas polipropileno (PP) e amido termoplástico (TPS) 70/30. O ácido mirístico na proporção de 3 e 6,5 % foi utilizado como agente compatibilizante natural (ACN). As blendas PP/TPS apresentaram maior estabilidade mecânica comparado as amostras 100%PP. A degradação termomecânica oxidativa provoca pelos reprocessamentos pode ter dado origem a grupamentos polares que influenciaram no aumento da resistência ao impacto e no ângulo de contato das blendas. Não houveram indicativos que o ACN tenha influenciado as propriedades mecânicas entre os reprocessamentos, mas este influenciou na polaridade superficial, como demonstrado pelos resultados de ângulo de contato. Todas as formulações estudadas apresentaram mudanças de coloração (ΔE positivo).

Palavras-chave: amido termoplástico, polipropileno, blendas, reciclagem, propriedades.

Effect of Reprocessing Cycles on the Degradation of Polypropylene/Thermoplastic Starch blends

Abstract: Mechanical recycling affects the polymeric materials properties and durability. In this context, the influence of multiple recycles of injection on the mechanical, surface and colorimetric properties of polypropylene blends (PP) and thermoplastic starch (TPS) 70/30 was investigated. Myristic acid in the ratio of 3 and 6.5% was used as a natural compatibilizing agent (NCA). PP/TPS blends presented greater mechanical stability compared to 100% PP samples. The oxidative thermomechanical degradation caused by the reprocessing may have given rise to polar groups that influenced the increase of the impact resistance and the contact angle of the blends. There were no indications that NCA influenced the mechanical properties between reprocessing, but this influenced surface polarity, as demonstrated by contact angle results. All formulations studied showed color changes (ΔE positive).

Keywords: starch, polypropylene, blends, recycling, properties.

Introdução

Os problemas de gerenciamento de resíduos sólidos causados pelo acúmulo de plásticos exigem medidas para diminuir os danos ambientais, e a reciclagem mecânica está entre as possíveis soluções. Outra maneira de resolver este problema é substituição dos plásticos sintéticos *commodities* pelos polímeros biodegradáveis que são capazes de se transformar em gás carbônico e biomassa [1]. Entre eles, o amido termoplástico (TPS) é um polímero obtido de fontes renováveis e é biodegradável. O TPS tem se tornado uma alternativa, entretanto sua sensibilidade a umidade e baixa propriedades mecânicas limitam seu uso em algumas aplicações. Uma alternativa é misturá-los com materiais sintéticos.

A mistura polimérica é um método simples, versátil e barato para obter novos materiais com propriedades aprimoradas, tornando as blendas de polipropileno (PP) e TPS mecanicamente resistentes e podendo ser aplicadas em vários setores industriais. Contudo, devido a diferença de polaridade desses componentes, problemas relacionados com a compatibilidade são esperados. Para tornar essas blendas eficientes é necessário o uso de agentes compatibilizantes a fim de melhorar a

interface entre estes dois polímeros, visto que são incompatíveis quimicamente. Em um estudo anterior, Martins e Santana (2016) [2] foi demonstrado a possibilidade de utilização de ácidos carboxílicos como agentes compatibilizantes naturais.

Entretanto a mistura de PP/TPS é parcialmente biodegradável, a biodegradação do PP não aumenta com a introdução do amido [3]. Logo, como o PP não é biodegradável, quando a fase TPS for biodegradada sob ataque dos microrganismos, o material pode liberar pequenos fragmentos o que pode causar impactos negativos ao meio ambiente. Somado a isso, o conhecimento sobre a reciclagem deste material e as mudanças nas propriedades da mistura de PP/TPS em seu processamento múltiplo é um assunto muito importante. Esta questão também é importante devido à possibilidade de reutilizar os resíduos de PP/TPS de pós-produção, como rebarbas e borras. Alguns autores já demonstraram ser possível a reciclagem de blendas compostas de polímeros sintéticos e naturais [1], [4]–[6].

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é estudar a influência do reprocessamento múltiplo (injeção) da mistura polimérica de PP/TPS em suas propriedades mecânicas e de superfície, como ângulo de contato e colorimetria.

Experimental

O amido de milho (Maizena®) foi obtido no comércio local de Porto Alegre, RS, Brasil. O ácido mirístico (C14), da marca Dinâmica, foi utilizado como agente compatibilizante natural. O polipropileno (PP) com índice de fluidez de 3,3g/mol, utilizado para embalagens descartáveis foi doado pela empresa BRASKEM.

O amido foi pré-misturado manualmente com 30%, em peso, de glicerol até formar uma mistura homogênea de amido termoplástico (TPS) e armazenado a 60°C por 24h para diminuir o teor de umidade. Blendas de PP/TPS na proporção mássica de 70/30 foram processadas com e sem ácido mirístico em 3% e 6,5% em massa de PP/amido. Utilizou-se um misturador interno tipo câmara de mistura (Thermo Scientific Haake Rheomix OS) a velocidade constante de 60 rpm a 165°C. O tempo de processamento total foi 7 minutos, sendo que primeiramente o PP foi inserido na câmara e processado por 1 min, após o ácido foi inserido e processado por mais 1 min e por fim o TPS por mais 5 min. O material foi então moldado por injeção (Thermo Scientific MiniJet II) a 190°C, molde aquecido a 100°C e pressão de injeção de 400 bar para a preparação de corpos de prova. Para simular o processo de reciclagem do PP virgem e das blendas PP/TPS, 6 injeções consecutivas foram realizadas. As amostras foram coletadas após o reprocessamento: 1, 3 e 6, para caracterização.

As propriedades de resistência ao impacto foram determinadas usando equipamento CEAST IMPACTOR II de acordo com a norma ASTM D4812 e um martelo 2,75 J. O ângulo de contato foi medido com base na ASTM D7334 e como líquido teste utilizou-se água destilada. A aquisição das imagens foi realizada através de um microscópio óptico digital e os cálculos do ângulo de contato (θ) foram feitas automaticamente por um software de análise de imagens. A análise de cor foi realizada com o uso de um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide, da marca BYK, modelo Sphere Gloss, sistema de cores CIELAB. Obtiveram-se os valores de a^* , b^* e L^* , que auxiliam na quantificação das mudanças de coloração sofridas pelas amostras após a degradação. O valor a^* mostra a variação da coloração verde (-a) para o vermelho (+a); o valor b^* está relacionado com as mudanças da coloração de azul (-b) para o amarelo (+b) e o valor L^* representa a luminosidade, sendo que seus valores numéricos variam de preto (0) para branco (100). As alterações de cor total das amostras após o reprocessamento foram calculadas a partir de diferenças na luminosidade e nas coordenadas cromáticas (ΔE) pela Eq. 1:

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_{amostra} - L^*_{referência})^2 + (a^*_{amostra} - a^*_{referência})^2 + (b^*_{amostra} - b^*_{referência})^2} \quad (1)$$

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os resultados de resistência ao impacto do PP e das blendas PP/TPS com e sem ácido, antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento. Esses resultados mostram que o PP não conservou suas propriedades desde o primeiro ciclo de reprocessamento, sendo que no 6 ciclo de reprocessamento houve perda de 30% da resistência ao impacto. Essa perda de propriedades pode ser relacionada com a degradação termomecânica oxidativa que ocorre pelo reprocessamento no PP [7]. Esta forma de degradação interfere com a integridade estrutural e provoca modificações químicas no polímero [8]. Apesar de aditivos serem adicionados ao polímero virgem para evitar a degradação durante o processamento e uso, os estabilizantes consumidos na primeira aplicação devem ser reincorporados, especialmente se a primeira aplicação é de curto prazo, como embalagens descartáveis, como é o caso do *grade* utilizado neste trabalho [9].

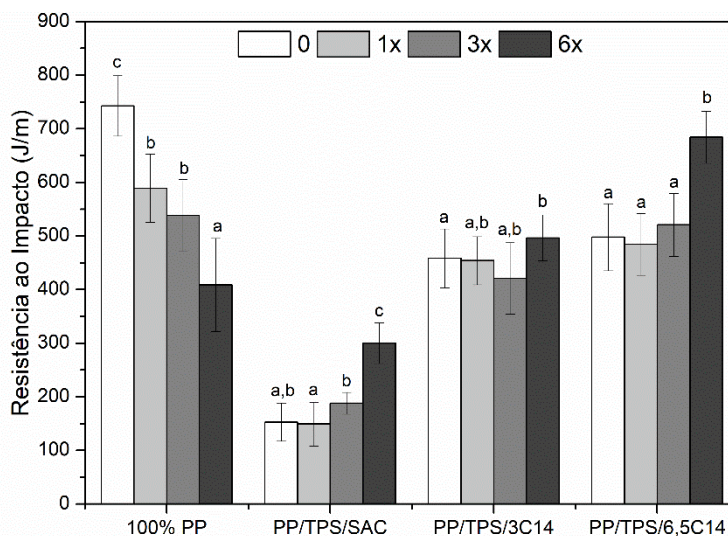


Figura 1 – Resistência ao impacto das amostras antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento

Já entre as blendas de PP/TPS, até o 3 ciclo de reprocessamento não houve mudanças significativas, o que demonstra que, apesar do amido degradar mais facilmente na temperatura de processamento, houve estabilidade. Já a presença do ácido como agente compatibilizante natural se mostrou significativa apenas para as blendas sem reprocessamento. Já que quando comparado com as blendas sem ácido, ambas amostras apresentaram estabilidade até o 3 reprocessamento. Entretanto, as blendas reprocessadas 6x apresentaram um aumento da resistência ao impacto. Esses resultados podem indicar que houveram modificações químicas no PP, devido a oxidação termomecânica, como o surgimento de grupos funcionais como a carbonila, o que poderiam estar favorecendo a compatibilidade entre o PP e o TPS. Os autores Spicker et al (2019) [10] mostraram através de análises de FTIR do PP, o aumento da intensidade de bandas em 1720 cm^{-1} , característica do grupo carbonila, após consecutivos ciclos de reprocessamento.

Na Figura 2 encontra-se os resultados de ângulo de contato. A amostra 100% PP apresentou diminuição do ângulo de contato, o que indica houve diminuição das características hidrofóbicas superficiais, provavelmente pelo surgimento de novos grupamentos devido à oxidação dos múltiplos reprocessamentos. O mesmo comportamento foi observado para as blendas sem ácido (PP/TPS/SAC), o que corrobora com os resultados de impacto. Nas blendas compatibilizadas com 3% de ácido houve um aumento do ângulo de contato, ou seja, o reprocessamento deu origem a amostras com superfícies mais hidrofóbicas. Isso pode ser devido a migração do ácido carboxílico para a superfície (atuando também agente lubrificante), diminuindo a afinidade da superfície com o solvente polar, no caso a água. Já para as blendas compatibilizadas com 6,5% de C14 não houve diferença significativa após os ciclos de reprocessamento. Provavelmente, esse fenômeno ocorra pelo fato do ácido estar em maior quantidade na blenda, o que faz a migração ocorra mais

facilmente, aumentando a irregularidade da superfície pela presença do ácido na forma de cristais como já mostrado em [3], mascarando os possíveis efeitos da degradação na superfície dessa amostra.

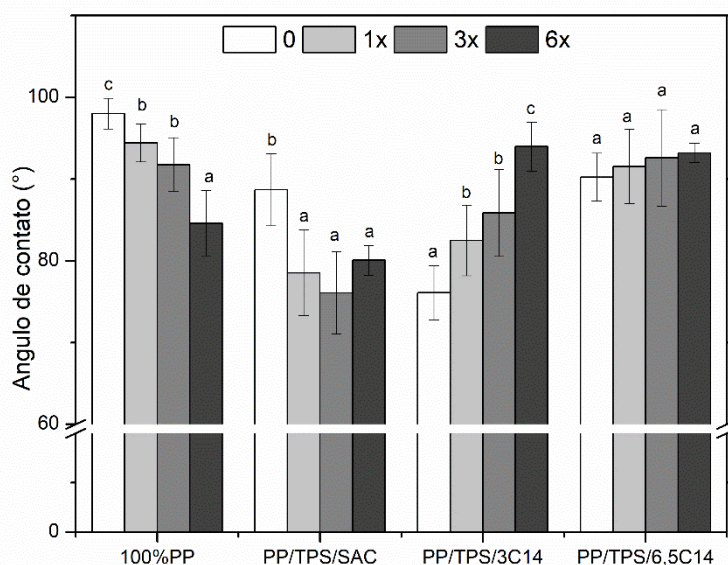


Figura 2 – Ângulo de contato das amostras antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento.

Como a degradação pode causar alterações na coloração do material, análise colorimétrica foi realizada e os resultados encontram-se na Tabela 1. No geral, tanto as amostras 100% PP quanto as blendas ficaram mais escuras e mais avermelhadas (diminuição do valor de L^* e aumento do valor de a^*). Uma vez que a diferença entre duas cores pode ser obtida através do ΔE , onde quanto mais perto de zero menor é a diferença entre a amostra e o padrão (que nesse caso é a amostra sem reprocessamento), observou-se que a cada ciclo de reprocessamento há um aumento no ΔE . Em relação ao amarelamento (b^*), enquanto para o 100% PP os valores de b^* aumentaram, os valores de b^* das blendas diminuíram, mostrando que houve descoloração nas blendas.

Tabela 1 – Propriedades colorimétricas das amostras antes e após 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamento.

	Ciclos de Reprocessamentos	L^*	a^*	b^*	ΔE
100% PP	0	$61,9 \pm 0,8$	$0,3 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,8$	-
	1	$59,1 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,1$	$12,9 \pm 1,0$	9,10
	3	$50,7 \pm 0,8$	$2,5 \pm 0,1$	$14,5 \pm 0,3$	15,36
	6	$40,7 \pm 0,6$	$5,2 \pm 0,1$	$15,0 \pm 0,2$	24,28
PP/TPS/SAC	0	$49,6 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	$17,9 \pm 0,3$	-
	1	$46,7 \pm 1,9$	$2,6 \pm 0,2$	$14,9 \pm 1,6$	4,34
	3	$39,9 \pm 0,7$	$3,4 \pm 0,2$	$12,1 \pm 0,3$	11,34
	6	$34,4 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,3$	17,56
PP/TPS/3C14	0	$49,7 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,2$	$14,8 \pm 0,3$	-
	1	$47,3 \pm 1,2$	$2,5 \pm 0,2$	$13,7 \pm 1,2$	2,61
	3	$41,1 \pm 1,0$	$3,9 \pm 0,2$	$12,0 \pm 0,6$	9,22
	6	$34,4 \pm 1,0$	$4,9 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,5$	16,44
PP/TPS/6,5C14	0	$57,3 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,2$	$14,7 \pm 0,6$	-
	1	$47,2 \pm 1,3$	$2,9 \pm 0,6$	$13,0 \pm 0,7$	10,35
	3	$42,1 \pm 0,7$	$5,1 \pm 0,2$	$12,8 \pm 0,2$	15,82
	6	$34,8 \pm 1,1$	$5,8 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,2$	23,38

Conclusões

Durante o processamento, os materiais poliméricos estão expostos a diversos tipos de solicitações que podem iniciar reações de degradação. Os efeitos da reciclagem mecânica sobre as blendas de polipropileno (70%) e amido termoplástico (30%) (PP/TPS) quando este foi submetido a 1, 3 e 6 ciclos de reprocessamentos por injeção foram demonstrados através de ensaios de resistência ao impacto, ângulo de contato e colorimetria. O ácido mirístico (C14) na proporção de 3 e 6,5% foi utilizado como agente compatibilizante natural. Os resultados para a amostra 100% PP mostraram sinais de degradação desde o primeiro ciclo de reprocessamento, como perda da resistência ao impacto, diminuição do ângulo de contato e aumento do amarelamento (b^*). Entre as blendas, os ciclos de reprocessamento influenciaram o surgimento de grupamentos que auxiliaram na compatibilização das blendas, como pode ser visto no aumento da resistência do impacto e do ângulo de contato. Em relação a coloração, todas as blendas apresentaram valores positivos de ΔE . Não houve indícios que o agente compatibilizante tenha influenciado as propriedades mecânicas entre os ciclos, entretanto a sua incorporação influenciou na polaridade superficial, como demonstrado pelos resultados de ângulo de contato.

Agradecimentos

Esse trabalho teve apoio da CAPES e da UFRGS. Os autores agradecem ao Laboratório de Materiais Poliméricos (Lapol), à Secretaria de Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia do RS (SEDETEC) – Programa de Apoio aos Pólos Tecnológicos do RS, ao programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), à empresa Braskem, e ao FINEP pelos recursos obtidos através do SIBRATEC-RESAG.

Referências

- [1] F. P. La Mantia, R. Scaffaro, e C. Bastioli. *Macromol. Symp.*, vol. 180, no. 1, pp. 133–140, Mar. 2002.
- [2] A. B. Martins; R. M. C. Santana. *Carbohydr. Polym.*, vol. 135, pp. 79–85, Jan. 2016.
- [3] A. B. Martins; R. M. C. Santana. *Mater. Res. Express*, Mar. 2019.
- [4] M. Niaounakis. *European Polymer Journal*, vol. 114. Elsevier Ltd, pp. 464–475, 01-May-2019.
- [5] T. A. Oliveira; R. R. Oliveira; R. Barbosa; J. B. Azevedo; T. S. Alves. *Carbohydr. Polym.*, 2017.
- [6] R. Scaffaro; F. Sutura; M. C. Mistretta; L. Botta; F. P. La Mantia. *Express Polym. Lett.*, 2017.
- [7] N. Bahlouli; D. Pessey; C. Raveyre; J. Guillet; S. Ahzi; A. Dahoun; J. Hiver. *Mater. Des.*, vol. 33, no. 1, pp. 451–458, Jan. 2012.
- [8] M. A. DE PAOLI, *Estabilização e Degradação de Polímeros*. 2009.
- [9] M. H. Martins; M. A. De Paoli. *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 78, no. 3, pp. 491–495, 2002.
- [10] C. Spicker; N. Rudolph; I. Kühnert; C. Aumnate. *Food Packag. Shelf Life*, vol. 19, pp. 174–183, Mar. 2019.