COMPARANDO A UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES ÁCIDOS CARBOXÍLICOS NOS AMIDOS TERMOPLÁSTICOS

Camila F. de P. Oliveira[1]*, Ticiane S. Valera[1], Nicole R. Demarquette[2]

[1]*Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 - São Paulo, SP, Brasil.*
[2]*Département de Génie Mécanique, Ecole de Technologie Supérieure, Montreal, Canada*
**camilafernandapo@gmail.com*

Resumo – Neste trabalho foram obtidos termoplásticos de amido com dois ácidos carboxílicos: cítrico e adípico. Foram estudadas amostras com 2 e 4% em massa de ácido e 20 e 30% em massa de umidade. As amostras foram preparadas em reômetro de torque, e os valores de torque foram monitorados durante os ensaios. As amostras foram caracterizadas através de MEV, DSC e resistência a tração. Para realizar ensaios de resistência à tração, as amostras foram calandradas e estampadas para obter os corpos de prova. Observando as curvas de torque obtidas verifica-se que as amostra sem ácido sofrem retrogradação e o mesmo acontece com as amostras contendo ácido adípico, pois o ácido adípico é pouco reativo. Ao aumentar o teor de umidade das amostras, a Tg diminui pois a água atua como plastificante para o amido. Nos ensaios de resistência à tração foi observado que quanto menor o percentual de ácido, maiores os valores de módulo elástico e de limite de resistência, e menores os valores de alongamento total.

Palavras-chave: *Amido Termoplástico, ácido cítrico, ácido adípico, teor de umidade.*

Introdução

Nas últimas décadas o consumo de materiais poliméricos vem crescendo muito em todo planeta. No Brasil, o consumo aparente de transformados plásticos que era de aproximadamente 4 milhões de toneladas em 2000 subiu para 6,2 milhões em 2010 (crescimento de 56,3% no período) [1]. Isso faz com que ocorra aumento na demanda por recursos (petróleo no caso da maioria dos polímeros) e na geração de resíduos.

Os polímeros por serem materiais de baixa densidade, ocupam muito volume quando são descartados em aterros e lixões. Além disso, causam um grande impacto ecológico por serem originados (na grande maioria) pelo petróleo que é recurso não renovável. Existem outros métodos de disposição de resíduos aplicados aos polímeros que podem solucionar o problema de espaço. O processo de incineração pode ser útil, por poder gerar energia através da queima dos polímeros. Entretanto, deve se tomar cuidado, pois pode gerar grande quantidade de gases ácidos [2].

Uma alternativa é reciclar o polímero. O problema é que, diferentemente da maioria dos materiais metálicos e cerâmicos, a reciclagem mecânica de polímeros tem um limite, pois o polímero degrada a cada reprocessada. Outro problema da reciclagem é o fato de necessitar de conscientização da população para que haja uma pré-triagem dos resíduos tornando viável o processo.

Outra alternativa é utilizar polímeros biodegradáveis. Esses materiais em condições de aterro são degradados pela ação microbiológica, reduzindo de massa ou até a completa degradação. Desse modo reduz-se o volume de resíduos dos aterros. O mercado de polímeros biodegradáveis no Brasil gerou de 4 a 5 milhões de dólares em receita em 2010[3]. Com o aumento de leis ambientais no Brasil, a tendência é do mercado de polímeros biodegradáveis aumentar.

Para reduzir o impacto causado pela utilização do petróleo como matérias-primas, pode-se utilizar a família de polímeros denominados biopolímeros ou polímeros verdes. Esses polímeros são de origem natural podendo ser produzidos pelos próprios organismos dos seres vivos ou são obtidos a partir de substâncias provenientes desses organismos. A vantagem de utilizar esses tipos de polímeros está na fonte de matéria-prima que, por ser renovável, causa menos impacto ambiental durante sua extração.

Um polímero que está sendo muito estudado ultimamente é o amido, que é tanto biodegradável quanto de fonte renovável (biopolímero). Os estudos estão voltados em como melhorar seu desempenho e processabilidade, já que, como a maioria dos polímeros biodegradáveis, o amido possui péssimas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. Essas propriedades podem ser melhoradas com a adição de plastificantes ao amido, gerando o chamado amido termoplástico.

Parte Experimental

Materiais
Foram utilizados amido de milho da CornProducts, Amidex 3001, glicerol, água destilada e ácidos carboxílicos: adípico e cítrico. A Figura 1 apresenta a estrutura química dos ácidos estudados.

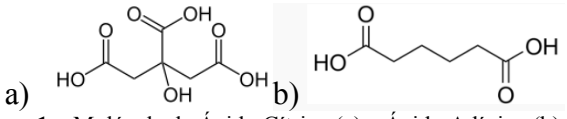

Figura 1 – Molécula de Ácido Cítrico (a) e Ácido Adípico (b)

Processamento
Primeiramente o amido foi seco em estufa por 48 horas a 110ºC, sob vácuo. Foram preparadas 6 misturas variando o ácido carboxílico e o teor de umidade. Os teores de água e ácido foram calculados através da massa de amido. Essas misturas já pesadas foram misturadas com auxílio de um misturador, durante 20 minutos, a 1500rpm, para garantir a homogeneidade da mistura. As composições das amostras e as condições de processamento são mostradas na **Tabela 1**. As misturas foram armazenadas em estufa a 25ºC, por no mínimo 24h, para que houvesse tempo de ocorrer as reações químicas. Após, as misturas foram processadas em uma câmara de mistura acoplada a um reômetro de torque Thermo Haake Polylab900 System.

Tabela 1– Composições e condições de processamento das amostras

Amostra	Ácido Carboxílico	Temperatura (°C)	Umidade (%)	Ácido (%)	Tempo (min)	Vel. dos rot. (rpm)
SA	-	125	20	2	8	100
AA2	Ácido Adípico	125	20	2	8	100
AA3		125	30	2	8	100
AC2	Ácido Cítrico	125	20	2	8	100
AC3		125	30	2	8	100
AC4		125	30	4	8	100

Caracterização
As curvas de torque foram obtidas durante o processamento no reômetro de torque.

A morfologia das misturas foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando microscópio Philips, modelo XL 30, com voltagem de aceleração de 20 kV e imagem formada por elétrons secundários. Foram realizadas fraturas criogênicas da seção transversal dos corpos de prova injetados, os quais foram recobertos com ouro antes da observação no microscópio.

Foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC), onde foram feitos dois aquecimentos: primeiro foi realizado um aquecimento da temperatura ambiente até 230°C e resfriado até -150°C para eliminar o histórico térmico das amostras. Em seguida foi feita uma nova rampa de aquecimento até 230°C e a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. As duas etapas de aquecimento e resfriamento foram realizadas a 20ºC/min, em atmosfera de N_2, com fluxo de 100ml/min.

Para realizar ensaios de resistência à tração, as amostras foram calandradas em uma calandra Mecanoplast, para formar um filme de aproximadamente 3mm de espessura, e assim moldar os corpos de prova para o ensaio de tração. As amostras passaram entre os cilindros da calandra por 25min, até se obter um filme homogêneo. Corpos de prova de tração foram obtidos através de estampagem de acordo com a norma ASTM D638. Os ensaios de tração foram realizados em duas direções: na direção vertical de calandragem (y) e na direção horizontal (x) de calandragem, como mostra a Figura 2.

.

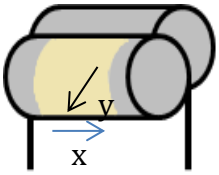

Figura 2- Direção das amostras nos ensaios de tração.

Resultados e Discussão

Curvas de Torque

Durante o processamento das misturas foi registrado o valor de torque em função do tempo de mistura. A área sob as curvas de torque podem ser relacionadas à energia absorvida pelo material durante o processamento [4], dessa forma o torque medido está relacionado à viscosidade do material durante o processamento, ou seja, corresponde à resistência do material ao fluxo.

Segundo Bousmina[5], na curva de torque, tem-se pelo menos dois picos. O primeiro pico representa o carregamento da amostra, ou seja, quando se coloca a amostra na câmara, e corresponde ao aumento da resistência à livre rotação dos rotores devido à introdução do material. Quando esta resistência é superada, o torque necessário para que os rotores possam girar diminui e atinge rapidamente um estado estacionário. No segundo pico o torque aumenta rapidamente devido ao processo de desestruturação dos grânulos de amido, podendo ocorrer a fusão (ou amolecimento) do material, e em seguida atinge-se um novo estado estacionário. No final da curva pode ocorrer: queda do torque, indicando a plastificação, ou aumento do torque, indicando reticulação do material. Na prática a diferença de tempo entre o primeiro e o segundo estágio é pequena e raramente observada.

As curvas para as diferentes amostras possuem comportamentos distintos. A **Figura 3** mostra esses comportamentos. Nas amostras sem ácido e com ácido adípico o torque, após 4 minutos, tende a aumentar. Já para as amostras com ácido cítrico (**Figura 3**c), a tendência é ocorrer queda nos valores de torque. Quando um plastificante é adicionado ao polímero, as moléculas do plastificante começam a penetrar na fase polimérica, e se difundem entre as macromoléculas poliméricas, aumentando a mobilidade entre as cadeias (interação física). Esta interação pode ocorrer devido à maior liberdade do movimento das macromoléculas, causado pelo plastificante. O mesmo deve ocorrer ao aumentar o percentual de umidade, pois a presença de água facilita o movimento molecular. Outro fator que também colabora para a redução do torque é a cisão das cadeias poliméricas, provocada pela reação de hidrólise com o ácido cítrico. Essa cisão reduz a massa molar do amido, logo diminui sua viscosidade. As molécula de ácido adípico são pouco reativas e não interagem suficientemente com as moléculas de amido, então as curvas de torque referentes à essas amostras apresentam o pico de gelatinização, seguido por aumento nos valores de torque, devido a retrogradação.

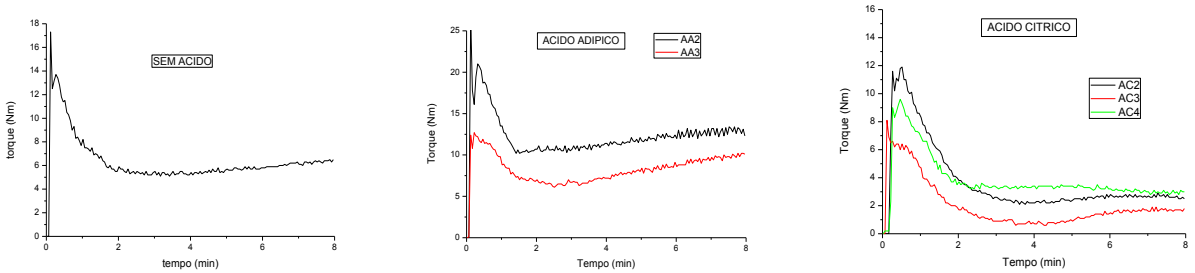

Figura 3– Curvas de Torque das amostra sem ácido (a), com ácido adípico(b) e ácido cítrico(c).

MEV

Para verificar a homogeneidade das misturas foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados estão na Figura 4. Pode-se notar que as amostras com 30% de água estão mais homogêneas, e em nenhuma delas nota-se grânulos de amido. Todas as amostras possuem estruturas circulares, que aparecem na superfície das amostras fraturadas devido a plasticidade do material.

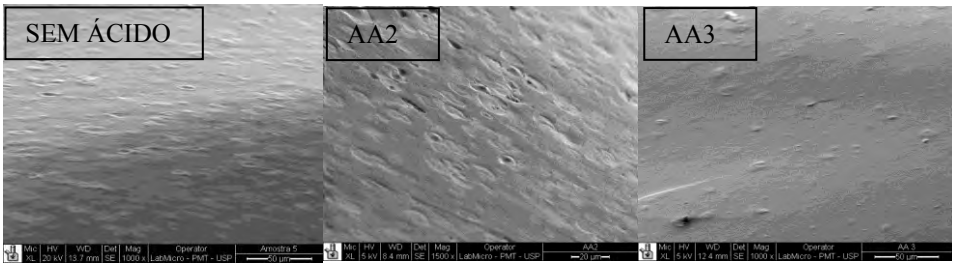

Figura 4– Imagens de MEV das amostras sem ácido, AA2 e AA3.

DSC

A **Tabela 2** apresenta os valores de Tg das amostras, obtidas através de calorimetria exploratória diferencial. Nota-se que as amostras com ácido apresentam uma queda nos valores de Tg, devido a interação entre o ácido e o amido. Conforme a quantidade de ácido aumenta, a Tg sofre um pequeno aumento, mas ao aumentar o teor de umidade os valores de Tg diminuem, porque água atua como plastificante do amido.

Tabela 2-Temperatura de Transição vítrea (Tg) e Variação do calor Específico das amostras SA, AA2, AA3, AC2, AC3 e AC4

Amostra	Tg (°C)	ΔCalor Específico (J/g.K)
SA	75,1	0,089
AA2	43,0	0,028
AA3	39,1	0,019
AC2	48,5	0,067
AC3	43,6	0,041
AC4	49,4	0,012

ENSAIO DE TRAÇÃO

A Figura 5 mostra as propriedades mecânicas das amostras nas direções x e y. Pode-se notar que não houve diferenças significativas para o módulo elástico e para o limite de resistência nas duas direções de calandragem, no entanto houve uma pequena diferença no alongamento, sendo maior na direção x, que é a direção perpendicular a de calandragem. Ao observar as amostras AC3 e AC4, verifica-se o efeito da quantidade de ácido. Quanto menor o percentual de ácido, maiores os valores de módulo elástico e limite de resistência. No entanto, o alongamento total diminui. Finalmente, nota-se que não há diferença significativa entre as amostras AC2 e AC3, que diferem no teor de umidade.

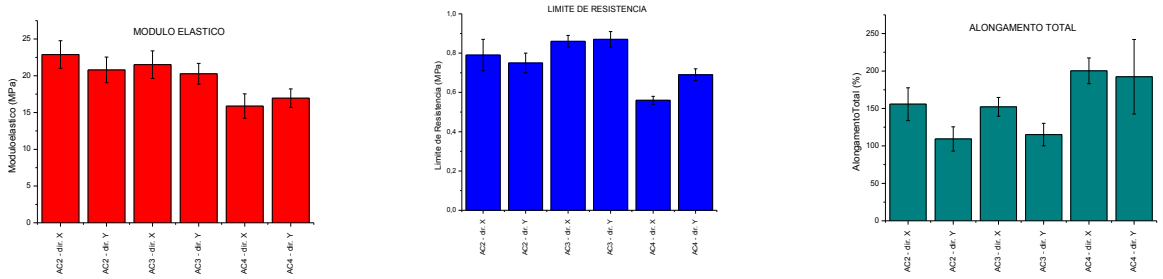

Figura 5- Propriedades mecânicas das amostras com ácido cítrico na direção de calandragem (y) e na direção perpendicular a de calandragem (x).

Conclusões

O ácido cítrco é mais eficiente como plastificante para o amido do que de ácido adípico, pois o ácido cítrico é mais reativo por apresentar 3 hidroxilas nas pontas da molécula, enquanto o ácido adípico possui apenas duas.

A umidade influencia nos valores de Tg do amido termoplástico, porém não altera, significativamente, as propriedades mecânicas do material.

Agradecimentos

A CAPES e ao CNPq.

Referências

[1] PRADELLA, C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. [S.l: s.n.], 2006.

[2] FOLLAIN, N. et al. Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 5, p. 1783-1794, doi:10.1002/app.21664, 2005.

[3] MADHAVAN NAMPOOTHIRI, K.;; NAIR, N. R. e JOHN, R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource technology**, v. 101, n. 22, p. 8493-501, doi:10.1016/j.biortech.2010.05.092, 2010.

[4] FICHATALI, J. e VOORT, F. R. VAN DE. Fundamental and practical aspects of twin screw extrusion. **Cereal Foods World**, v. 34, n. 11, p. 921-929, 1989.

[5] BOUSMINA, M.;; AIT-KADI, A. e FAISANT, J. B. Determination of shear rate and viscosity from batch. **Journal of Rheology**, v. 43, p. 415-433, 1999.