



EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO E POLIPROPILENO: COMPORTAMENTO MECÂNICO DE BLENDS APÓS ENVELHECIMENTO NATURAL

Andréa Bercini Martins¹, Ruth Marlene Campomanes Santana²

¹LAPOL/UFRGS (andrea.bercini@ufrgs.br)

² LAPOL/UFRGS (ruth.santana@ufrgs.br)

Resumo

Os problemas ambientais oriundos do descarte incorreto e do longo tempo de degradação dos polímeros derivados do petróleo abrem espaço para o uso de matérias-primas renováveis como o amido, devido a sua disponibilidade e biodegradabilidade. Contudo, a baixa afinidade deste com a matriz polimérica afeta as propriedades finais e para resolver este problema, agentes compatibilizantes (AC) podem ser usados, favorecendo o desempenho mecânico. Neste trabalho, avaliou-se o efeito da degradação abiótica no comportamento mecânico de blends de polipropileno com amido de milho e glicerol (PP/A/G: 70/21/9 m/m) e 3 pcr de PPgMA (polipropileno graftizado com anidrido maleico) como AC. As amostras foram processadas em extrusora dupla-rosca, moldadas por injeção e expostas a intemperismo natural na cidade de Porto Alegre por 3 e 6 meses (julho-dezembro/2014). A degradação abiótica foi avaliada através de ensaios mecânicos e colorimétricos. O índice de radiação UV apresentou valores entre baixo e extremo. Em relação ao volume de chuva, o mês de dezembro registrou o maior valor, 254 mm. Assim, conclui-se que as condições climáticas, no período testado, influenciaram significativamente na perda das propriedades e na perda de cor das superfícies das blends após exposição natural. Resultados mostraram que as blends não compatibilizadas apresentaram maior descoloração após a exposição. Observou-se uma diminuição do módulo de elasticidade, havendo uma perda de rigidez para as amostras expostas, assim como redução da tensão. A adição de amido acelera o tempo de indução de degradação, e o uso do agente compatibilizante exerceu influência no comportamento mecânico após exposição.

Palavras-chave: Embalagens biodegradáveis, Amido de milho, Polipropileno, Blenda polimérica, Intemperismo, Radiação UV.

Área Temática: 15 – Tecnologias Limpas

Biodegradable packaging made from corn starch and polypropylene: mechanic behavior under natural weathering

Abstract

Environmental problems arising from the incorrect disposal and long degradation time of petroleum polymers, open space for the use of renewable raw materials such as starch, due to its availability and biodegradability. However, this low affinity with the polymer matrix affects the final properties and to solve this problem, compatibilizer agent (CA) may be used to improve the mechanical performance. This study evaluated the effect of natural weathering on mechanical behavior of blends of polypropylene with corn starch and glycerol (PP/CS/G: 70/21/9 w/w) and 3 % of PPgMA (Maleic anhydride-grafted polypropylene) as CA. The samples were processed in twin-screw extruders, injection molded and exposed to natural



weathering in Porto Alegre of 3 and 6 months (July-December/2014). The abiotic degradation was assessed by mechanical and colorimetric analysis. The UV index showed values between low and extreme. Regarding the volume of rain, the month of December recorded the highest value, 254 mm. Thus, we conclude that the climatic conditions in the tested period significantly influenced the loss of property and loss of color of the surfaces of the blends after natural exposure. Results showed that the blends without CA showed greater discoloration after exposure. There was a decrease in modulus of elasticity, with a loss of rigidity for the exposed samples, as well as reduced on tensile strength at break. The addition of starch accelerates the degradation time of induction, and using the compatibilizer agent had influence on the mechanical behavior after exposure.

Key words: Biodegradable packaging, Corn starch, Polypropylene, Polymer blends, Natural weathering, UV radiation;

Theme Area: 15 – Clean technologies

1 Introdução

Os materiais poliméricos sintéticos, por possuírem uma boa relação custo-benefício e facilidade de fabricação, são amplamente usados. Entretanto, ao serem simplesmente descartados, ao invés de encaminhados para reciclagem, geram grande volume nos aterros e, por possuírem uma decomposição lenta, permanecem por longos períodos, gerando uma grande quantidade de resíduos não biodegradáveis. Além disso, a acelerada extração e utilização dos recursos fósseis compromete a qualidade de vida das atuais e futuras gerações, e por outro lado leva a sociedade a buscar modelos alternativos que harmonizem o desenvolvimento econômico com a indispensável proteção do meio ambiente.

Assim o estudo de materiais alternativos de fonte renovável e natural tem aumentado. Os chamados polímeros biodegradáveis constituem uma alternativa interessante para a substituição parcial ou total dos polímeros sintéticos, dentre estes a utilização do amido como matéria prima é bastante promissora.

O amido é o principal carboidrato de reserva energética, sendo encontrado em maior quantidade em cereais, como milho, arroz e trigo, e em tubérculos, como batata e mandioca. Ele é conhecido por suas aplicações na indústria de alimentos, por alterar características como textura, aparência, umidade e estabilidade durante o processamento (Kaseem, Hamad e Deri, 2012; Kaur *et al.*, 2012). O amido nativo dá origem a materiais frágeis e quebradiços, entretanto isso pode ser melhorado com a desestruturação do grânulo que ocorre quando os grânulos de amido são aquecidos em presença de água, ou outros plastificantes, como o glicerol. Este amido plastificado é chamado de amido termoplástico, abreviado em inglês pela sigla TPS, *thermoplastic starch* (St-Pierre *et al.*, 1997).

As propriedades dos materiais à base de amido termoplástico geralmente são sensíveis às mudanças do ambiente, tais como umidade, temperatura e pH. Assim, o uso do TPS em blendas poliméricas, ou seja, em mistura com um ou mais polímeros, ainda é necessária (Chung *et al.*, 2010; Lagaron e Lopez-Rubio, 2011). Entretanto, as propriedades mecânicas desta blenda são prejudicadas pela diferença de polaridade, uma vez que o amido possui característica polar e a cadeia polimérica, apolar, fazendo com que essa blenda seja considerada imiscível e apresente redução do desempenho mecânico devido à baixa adesão entre as fases.

A fim de superar a incompatibilidade do TPS e da matriz polimérica agentes compatibilizantes podem ser utilizados. Entre estes o anidrido maleico vem sendo o mais utilizado através da sua funcionalização com o polímero de interesse aumentando a polaridade



da cadeia polimérica, permitindo que o polímero apolar possa fazer ligações com outros grupos funcionais, devido à presença de grupos carboxila e hidroxila do anidrido maleico (Shujun, Jiugao e Jinglin, 2005; Rahmat *et al.*, 2009; Taguet, Huneault e Favis, 2009; Huneault e Li, 2012; Kahar, Ismail e Othman, 2012).

A incorporação do amido na matriz polimérica vem sendo estudada devido a sua abundância, baixo custo e biodegradabilidade. O aumento da biodegradação se dá pelo consumo do amido pelos microrganismos e conseqüentemente leva a uma maior exposição do polímero, aumentando a área de contato às intempéries naturais, como a incidência de radiação de alta energia, como a ultravioleta e fatores como altas temperaturas e precipitação pluviométrica (Rahmat *et al.*, 2009).

Os fatores associados à degradação polimérica geralmente são classificados em abióticos e bióticos. Os abióticos estão relacionados com as condições ambientais de exposição (luz, umidade, chuva, radiação ultravioleta, oxigênio e outros poluentes atmosféricos), com o tipo e estrutura do polímero, com as condições de processamento (altas temperaturas, atrito mecânico e presença de oxigênio) e as condições de uso, os quais aceleram o processo de peroxidação que leva a degradação. Enquanto que os bióticos estão relacionados com fatores biológicos (microrganismos, como fungos e bactérias). Em ambos os tipos, durante a degradação, as propriedades mecânicas e reológicas são reduzidas como resultado das mudanças da estrutura física e química dos polímeros, como a diminuição da viscosidade e alterações superficiais. (Scott, 1999; Tokiwa *et al.*, 2009).

Embora os procedimentos de exposição à radiação UV sejam amplamente utilizados em estudos de degradação de polímeros e suas blendas, não há muitos trabalhos envolvendo exposição natural, ou também conhecida como intemperismo ou *natural weathering*, em inglês. Isso, em parte, ocorre devido à dificuldade em reproduzir esse tipo de análise e também por exigir um longo tempo de duração. As análises de degradação em laboratório, como a que utiliza câmara de envelhecimento acelerado, geralmente utilizam condições padronizadas e controladas que não são equivalentes às situações reais de uso. Uma vez que a variabilidade dos elementos da natureza, como temperatura, índice de radiação, precipitação, é o aspecto que mais dificulta a simulação da fotodegradação em laboratório (Fechine, Santos e Rabello, 2006).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação através das alterações relacionadas à cor e as relacionadas a resistência à tração das blendas de polipropileno (PP) e amido de milho termoplástico (TPS) compatibilizada com polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgMA), após envelhecimento natural por 90 e 180 dias.

2 Materiais e Métodos

Os materiais usados foram polipropileno, PP (Braskem®) e como agente compatibilizante: o polipropileno graftizado com anidrido maléico (PPgAM) da PolyBond®. O amido de milho (comercial) foi plastificado com 30 % de glicerol (TPS). As amostras foram processadas em extrusora dupla-rosca (Haake Rheomex PTW16/25, perfil de temperatura: 160 a 190 °C; velocidade da rosca de 120 rpm). Os corpos de prova foram moldados por injeção (Thermo Scientific Haake MiniJet II, temperatura de 180 °C, molde aquecido a 40 °C e pressão de 600 bar).

Os corpos de provas injetados foram expostos ao intemperismo natural na cidade de Porto Alegre (Latitude 30° 05'S, Longitude 51° 11'W), no Bairro Agronomia, em frente ao Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, pelo período de 90 a 180 meses, de julho a dezembro de 2014. As amostras foram fixadas em uma estrutura inclinada 45° em relação ao chão e virada para o norte de acordo com a norma ASTM D1435-13. Este suporte era de madeira e possuía uma rede onde as amostras foram presas com uma



linha de nylon transparente para que não interferisse na passagem de luz. O peso das amostras antes e após exposição foi anotado para comparação.

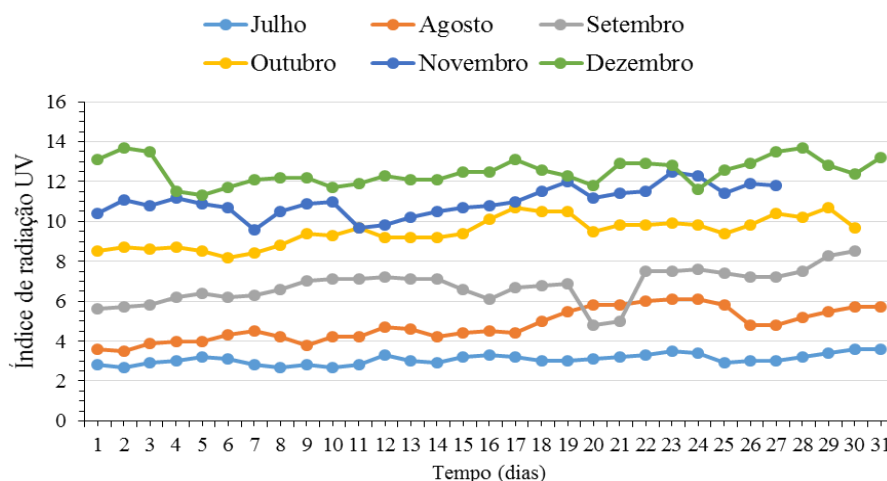
As condições climáticas em todo o período avaliado foram registradas. Os dados de precipitação foram obtidos através do site da Prefeitura de Porto Alegre e a região considerada foi a Lomba do Pinheiro. Para as temperaturas máximas do período estudado, as informações foram retiradas do site *AccuWeather* e o índice de radiação ultravioleta (IUV) através dos registros do CPTEC - INPE (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).

As propriedades mecânicas, através do ensaio de tração dos materiais, antes e após exposição ao intemperismo natural, foram analisadas de acordo com a norma ASTM D638 com velocidade de ensaio de 5 mm/min, em máquina de ensaios universal INSTRON 3382. A análise colorimétrica foi realizada utilizando-se um colorímetro portátil da marca BYK foi adotada o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. As cores foram definidas pela luminosidade (L^*), coordenada a^* (conteúdo de vermelho a verde), coordenada b^* (conteúdo de amarelo a azul) e G (brilho). As medidas foram feitas utilizando-se o padrão branco ($L^* = 95,12$; $a^* = -0,99$; $b^* = -0,72$ e $G = 106,3$).

3 Resultados e Discussão

Como a foto-oxidação não ocorre se o material não for exposto a luz solar, temperatura, umidade, é importante que se conheça as condições climáticas as quais estes materiais foram expostos, para que assim seja possível relacionar os efeitos destes agentes de envelhecimento com as mudanças das propriedades. Isso significa também que ele pode se degradar em um ambiente, mas não ser afetado em outro. Assim, na Figura 1 encontram-se dados sobre o índice de radiação ultravioleta (IUV) no período avaliado de 2014 para a cidade de Porto Alegre, RS.

Figura 1 – Índice de radiação UV para os meses estudados (2014)



Observa-se que durante o primeiro período estudado: julho, agosto e setembro, o índice de radiação UV foi em média 3, 5 e 9,5, respectivamente. Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), estes valores correspondem aos níveis, baixo, alto e muito alto, respectivamente. De outubro a dezembro de 2014, o índice UV variou de muito alto a extremo, sendo os dois últimos meses (novembro e dezembro) os que apresentaram índices considerados extremos.

Para uma melhor compressão, cabe ressaltar que a luz solar chega a superfície da Terra com uma faixa de comprimento de onda que vai do infravermelho ($\lambda \geq 700$ nm) passando



pelo espectro do visível ($400 \leq \lambda \leq 700$ nm) até o ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm). Dentre estes, a radiação UV fornece energia suficiente para que ocorra a cisão das ligações, por exemplo, a energia fornecida por um comprimento de onda de 200 μ m é de 600 kJ/mol, já o polipropileno absorve energia na faixa dos 347 kJ/mol, devido a ligações do tipo C-C e 431 kJ/mol, devido a ligações do tipo C-H. Isto significa que a energia luminosa UV possui os valores requeridos para causar ruptura de algumas das principais ligações presentes nas cadeias poliméricas do polipropileno (De Paoli, 2009).

A degradação fotoquímica causada pela radiação UV é conhecida por ser uma das mais frequentes reações abióticas no ambiente natural, e por promover a biodegradação de substâncias orgânicas. Ao levar em consideração o destino dos resíduos poliméricos, a exposição à radiação UV é um processo previsível subsequente ao descarte no ambiente ou em aterros sanitários, e pode afetar significativamente a estrutura destes em tais ambientes (Ishigaki *et al.*, 2002).

Na Tabela 1 encontra-se o resumo das condições climáticas do ano de 2014 para a cidade de Porto Alegre. Pode-se observar que o período estudado foi caracterizado por um grande volume de chuvas e temperaturas máximas entorno de 32 °C.

Tabela 1 – Temperaturas máximas (°C) e precipitação pluviométrica acumulada mensal (mm) durante o período avaliado de 2014

2014	Temp max (°C)	Precipitação acumulada mensal (mm)
Julho	28	236,1
Agosto	34	102,2
Setembro	33	141,1
Outubro	37	198,1
Novembro	34	125,4
Dezembro	36	253,6

A influência da exposição natural na degradação pode ser avaliada através das alterações das propriedades ópticas ocasionada pelas mudanças da superfície. A Tabela 2 mostra os valores obtidos para as coordenadas L^* , a^* , b^* e brilho das amostras antes e após o período de exposição de 3 e 6 meses. Comparativamente com o PP, as blendas com amido no geral apresentaram grandes variações na coloração, perdendo a coloração alaranjada do início e tornando-se mais clara após 3 meses e mais escura após 6 meses. Segundo este ensaio, as amostras de PP puro expostas a intempéries não apresentaram alteração de coloração, indicando pouca degradação. Entretanto, tanto o PP quanto suas blendas apresentaram uma grande redução no parâmetro brilho no final de 180 dias de exposição natural.

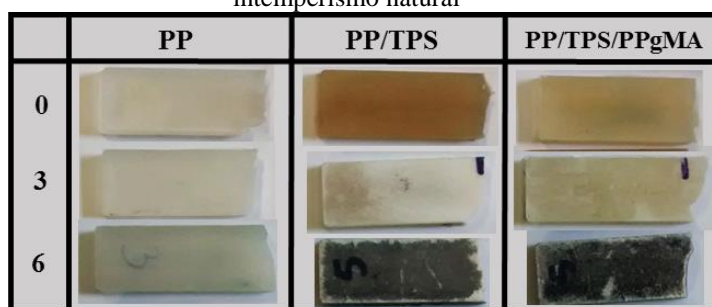
Tabela 2 – Propriedades colorimétricas ao longo do tempo de exposição ao intemperismo natural

Formulações	Meses	L^*	a^*	b^*	Brilho
PP	0	69,7	-0,4	8,1	46
	3	70,4	-0,1	7,1	46,3
	6	66,5	-0,8	8	20,9
PP/TPS	0	49,3	4	19,5	27,6
	3	62,7	-0,4	4,9	21,8
	6	55	0,2	3,7	1,9
PP/TPS/PPgMA	0	59,1	0,6	14,7	19,7
	3	63,7	-0,4	5,6	16,6
	6	49,9	0,2	3,3	1



Já entre as blendas pode-se observar diferenças entre a blenda compatibilizada e a não compatibilizada. Aparentemente, a perda de cor representada pela redução dos parâmetros a^* e b^* foi mais acentuada para a blenda não compatibilizada, com um decréscimo de 3,7 % para a^* , de 15,8 % para b^* e 25,7 % para o brilho. Já a blenda compatibilizada este decréscimo foi de 0,4 %, 11,4 % e 18,8 %, respectivamente. Provavelmente, o agente compatibilizante sintético atuou como um protetor do amido, diminuindo o efeito da degradação foto-oxidativa, devido à sua estrutura polimérica mais estável. Na Figura 2 encontram-se imagens das amostras reais antes e após 3 e 6 meses de exposição natural, onde se pode observar um maior esbranquiçamento para a amostra PP/TPS.

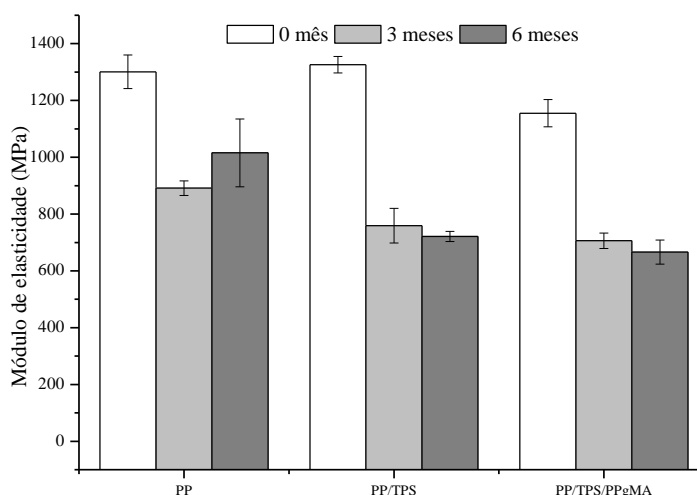
Figura 2 – Imagens dos corpos de prova do PP e das blendas antes e após 3 e 6 meses de exposição ao intemperismo natural



Os resultados de resistência à tração do PP e das blendas após o período de envelhecimento são mostrados na Figura 3, 4 e 5. A comparação destes resultados evidencia que o envelhecimento natural foi responsável pela degradação das amostras, como verificado na perda das propriedades mecânicas.

Em relação especificamente ao módulo de elasticidade, através da Figura 3 percebe-se que no geral o valor para o módulo reduziu, ou seja, todas as formulações perderam rigidez após a exposição ao ambiente natural. Após 3 meses de exposição, a blenda PP/TPS apresentou redução de 45 % para o módulo de elasticidade, enquanto para o PP esta redução foi de 27 %. Enquanto para a blenda PP/TPS/PPgMA esta redução foi de apenas 40 %, bem próxima ao valor para PP/TPS, ou seja, a compatibilização com PPgMA não teve efeito sobre a redução do módulo após a exposição.

Figura 3 – Módulo de elasticidade do PP e suas blendas em função do tempo de exposição ao intemperismo natural



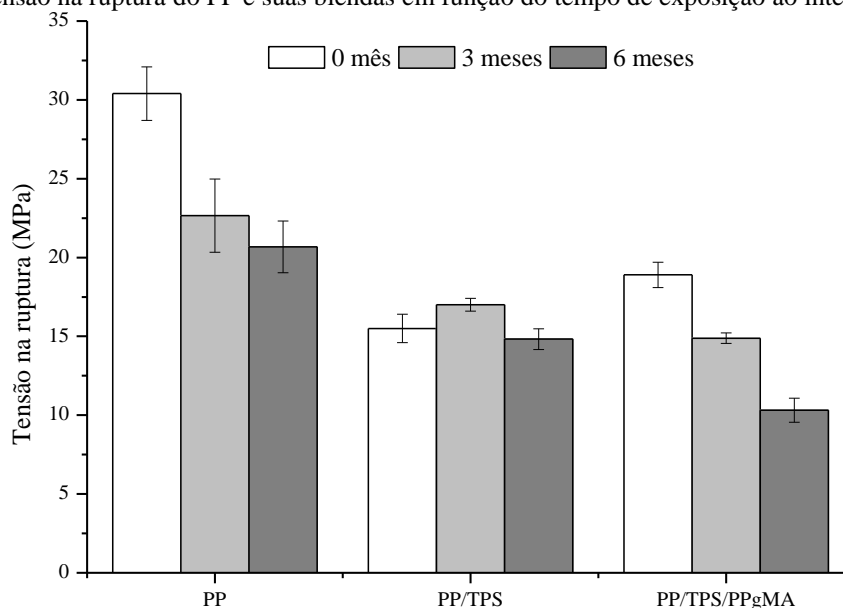
Alguns polímeros ao desenvolver imperfeições superficiais acabam por induzir



tensões que geram fraturas. Este fenômeno é conhecido como *stress cracking* e não se trata de uma degradação pela formação de peróxido. No entanto, o *stress cracking* pode ser iniciado pela foto-oxidação da superfície devido à exposição à luz solar. Com o surgimento de fissuras e delaminações aumenta-se a possibilidade de um fluido ser absorvido pelo polímero em lugares onde ocorreram as fissuras. Após ser absorvido este fluido diminuirá as interações entre as cadeias poliméricas causando um efeito de plastificação, provocando a propagação da fissura. Com o aumento da fissura, a adsorção do fluido se intensificará até formar uma fratura ou falha (Scott, 1999).

Para a tensão na ruptura do PP (Figura 4), uma redução de 26 % e de 32 %, após 3 e 6 meses, respectivamente, indica que a exposição ao intemperismo natural também afeta as propriedades do polímero puro. Por outro lado, dentre as amostras que foram expostas durante os meses de julho, agosto e setembro de 2014, houve um leve aumento na tensão na ruptura do PP/TPS, seguido de um decréscimo, apresentando valores estatisticamente iguais ao das amostras não expostas. Isso indica que apenas a adição de amido combinado com a ação dos agentes de envelhecimento não afetou a tração na ruptura. Uma possível explicação para isso é que durante estes 3 meses, o impacto contínuo da água no material, durante os períodos de chuva, pode ter dado o início ao fenômeno de *stress cracking*, permitindo que a água entrasse em contato com o amido, atuando como um plastificante, e assim poderia explicar este acréscimo da tensão na ruptura.

Figura 4 – Tensão na ruptura do PP e suas blendas em função do tempo de exposição ao intemperismo natural



Nota-se que entre as blendas compatibilizadas este parâmetro apresentou decréscimos significativos ao longo do tempo de exposição. A tensão na ruptura da blenda PP/TPS/PPgMA reduziu de 18,9 MPa para 14,9 MPa e para 10,3 MPa, após 3 e 6 meses, respectivamente. Este resultado mostra uma relação quase direta entre o tempo de exposição e a diminuição da tensão na ruptura, uma vez que as amostras expostas 3 meses apresentaram cerca de 20 % de redução e as expostas 6 meses, 45 %.

4 Conclusão

O amido de milho plastificado foi incorporado ao polipropileno com o intuito de aumentar a biodegradabilidade das blendas, e o PPgMA, para aumentar a compatibilidade das fases. A exposição natural teve influência na degradação tanto do PP puro como de suas



blendas. A presença do amido foi fator determinante para a redução do brilho e descoloração das amostras, mas a incorporação do agente compatibilizante tornou as amostras menos sensíveis a mudanças superficiais. A adição de amido termoplástico teve influência significativa na redução das propriedades mecânicas e a incorporação do agente compatibilizante acelerou este processo. Assim, acredita-se que a adição do PPgMA melhore a compatibilidade do PP com o amido, e que isso favoreça a degradação abiótica. Trabalhos futuros serão realizados para confirmar o aumento da biodegradabilidade destas blendas.

Referências

- CHUNG, Y.-L. et al. Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 2, p. 391-396, 2010.
- DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Artliber São Paulo, 2009. ISBN 858809844X.
- FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B. D.; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Química Nova**, v. 29, p. 674-680, 2006. >.
- HUNEAULT, M. A.; LI, H. Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E96-E108, 2012.
- ISHIGAKI, T. et al. Effect of UV irradiation on enzymatic degradation of cellulose acetate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, n. 3, p. 505-510, 2002.
- KAHAR, A. W. M.; ISMAIL, H.; OTHMAN, N. Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride as a compatibilizer on the morphology and tensile properties of (thermoplastic tapioca starch)/ (high-density polyethylene)/(natural rubber) blends. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 18, n. 1, p. 65-70, 2012.
- KASEEM, M.; HAMAD, K.; DERI, F. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. **Polymer Science Series A**, v. 54, n. 2, p. 165-176, 2012.
- KAUR, B. et al. Progress in starch modification in the last decade. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 2, p. 398-404, 2012.
- LAGARON, J. M.; LOPEZ-RUBIO, A. Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 11, p. 611-617, 2011.
- RAHMAT, A. R. et al. Approaches to improve compatibility of starch filled polymer system: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 8, p. 2370-2377, 2009.
- SCOTT, G. **Polymers and the Environment**. Royal Society of Chemistry, 1999. ISBN 9780854045785.
- SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 3, p. 395-401, 2005.
- ST-PIERRE, N. et al. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer**, v. 38, n. 3, p. 647-655, 1997.
- TAGUET, A.; HUNEAULT, M. A.; FAVIS, B. D. Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. **Polymer**, v. 50, n. 24, p. 5733-5743, 11/16/2009.
- TOKIWA, Y. et al. Biodegradability of Plastics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 9, p. 3722-3742, 2009.