



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS BASEADOS NA BLENDA DE PBAT/AMIDO, MICRO E NANOCARGAS DE BIO-CaCO<sub>3</sub>

Valquiria A. Silva<sup>1</sup>(IC), Boniface Tiimob<sup>2</sup>, Vijaya K. Rangari<sup>2</sup>, Raimundo N. A. da Silva<sup>3</sup>, José C. de M. Neto<sup>1,3\*</sup>, Esperidiana A. B. Moura<sup>1</sup>

1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. L. Prestes, 2242, CEP: 05508-000, Sao Paulo, Brasil

2 - Department of Materials Science and Engineering, Tuskegee University, Tuskegee, AL, 36088, USA

3 - Universidade do Estado do Amazonas, Escola Superior de Tecnologia, Coordenação de Engenharia de Materiais, Av. Darcy Vargas, 1200, CEP: 69050-020, Manaus, Amazonas, Brasil, [jmacedo@uea.edu.br](mailto:jmacedo@uea.edu.br)

**Resumo:** Materiais poliméricos biodegradáveis estão sendo utilizados como alternativa para os materiais poliméricos sintéticos devido a sua redução do impacto ao meio ambiente. Dentre os polímeros biodegradáveis pesquisados está o poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT). Este polímero possui flexibilidade, elevado alongamento à ruptura e fácil processamento, porém um alto custo e baixa tenacidade o que limita as suas aplicações. O desenvolvimento de blendas de PBAT com amido termoplástico ou outros polímeros biodegradáveis pode levar a um balanço de propriedades, ampliar as suas aplicações e também tornar o polímero mais viável economicamente. As propriedades mecânicas das blendas biodegradáveis de PBAT podem ainda ser melhoradas por meio da incorporação de micro ou nanoreforços provenientes de fontes renováveis. Este trabalho teve como objetivo o processamento e a caracterização de uma blenda PBAT/Amido reforçada com 2 % em massa de nanopartículas de bioCaCO<sub>3</sub> (bioCaCO<sub>3</sub>-nano) e com 5 % em massa de bioCaCO<sub>3</sub>-micro (tamanho médio de partículas ≤ 125 μm). Para a preparação utilizou-se uma extrusora dupla rosca co-rotante. Para as caracterizações dos materiais preparados utilizou-se difração de raios X (DRX) e ensaios mecânicos de tração. Os resultados de DRX mostraram um pico de maior intensidade do CaCO<sub>3</sub> para os compósitos contendo nanocargas de bio-CaCO<sub>3</sub> o que sugere uma melhor interação entre a matriz e as nanocargas. Os resultados dos ensaios mecânicos de tração confirmaram a melhor interação entre a matriz e as nanocargas. Esses resultados mostraram que a adição de apenas 2 % em massa de nanopartículas de bio-CaCO<sub>3</sub> à blenda de PBAT/Amido levaram a obtenção de um material mais tenaz, com melhores propriedades de resistência à tração e módulo elástico que a blenda polimérica.

**Palavras-chave:** PBAT, Amido, biopolímero, nanocompósitos, bio-CaCO<sub>3</sub>.

### *Preparation and characterization of composites based on PBAT/Starch blend, micro and nanofillers of bio-CaCO<sub>3</sub>*

**Abstract:** Biodegradable polymeric materials have been used as an alternative to synthetic polymeric materials due to their reduced environmental impact. Among the biodegradable polymers is investigated poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT). This polymer has the flexibility, high strain at break and easy processing, but a high cost and low toughness that limits their applications. The development of PBAT blends with thermoplastic starch or other biodegradable polymers may lead to a balance of properties, expand its range of applications and also make it more economically viable. The mechanical properties of biodegradable PBAT blends may be further improved by incorporating micro or nanofillers from renewable sources. This study aimed to the processing and characterization of a PBAT/Starch blend reinforced with 2% (wt.) of bioCaCO<sub>3</sub> nanoparticles (nano-bioCaCO<sub>3</sub>) and 5% (wt.) of bioCaCO<sub>3</sub>-micro (particles ≤ 125 μm). For the preparations were used a co-rotating twin-screw extruder. For the characterization of the prepared materials were used X-ray diffraction (XRD) and tensile test. The XRD results showed the greatest intensity peak of CaCO<sub>3</sub> in the matrix for composites containing bio-CaCO<sub>3</sub> nanofillers suggesting a better interaction between matrix and nanofillers. The results of the tensile test confirmed the better interaction between matrix and nanofillers. These results showed that the addition of only 2 % (wt.) of bio-CaCO<sub>3</sub> nanoparticles in PBAT/Starch blend led to obtaining a tougher material with improved tensile strength and elastic modulus properties regarding the polymer blend.

**Keywords:** PBAT, starch, biopolymer, nanocomposites, bio-CaCO<sub>3</sub>.

## Introdução

Materiais poliméricos sintéticos, obtidos a partir de fontes de combustíveis fósseis não renováveis, são muito utilizados em diversos setores como o de eletrodomésticos, embalagens, construção, medicina, eletrônica, automotiva e aeroespacial entre outras. [1]. Porém esses materiais causam um grande impacto ambiental devido a grande quantidade de resíduos gerados, eles não são facilmente degradáveis no ambiente após a utilização e seus métodos de descartes são limitados [2,3]. Métodos de reciclagem e reuso de polímeros sintéticos são uma alternativa para reduzir o impacto ambiental já que a queima de alguns desses materiais produz gases prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana [4-6]. Outra alternativa melhor para uma redução do impacto ambiental é a utilização de materiais biodegradáveis ao invés de materiais poliméricos sintéticos.

Os polímeros biodegradáveis são definidos como materiais em que a degradação resulta da ação de microorganismos ou de hidrólise. O material degradado é convertido em água, dióxido de carbono (no caso de degradação aeróbica) e/ou metano (no caso de degradação anaeróbica) e uma nova biomassa celular [7,8].

Algumas das propriedades importantes que um material biodegradável deve assumir são: O material deve ter vida útil aceitável; propriedades mecânicas apropriadas para a aplicação indicada, os produtos de degradação devem ser não-tóxicos e ter processabilidade para a aplicação pretendida [8].

Um grupo de polímeros biodegradáveis pertencem ao do poliéster. Em que ocorre em sua estrutura um grupo éster com um reativo de natureza polar. Os poliésteres biodegradáveis dividem-se em dois grupos segundo suas estruturas moleculares. São eles: os alifáticos e aromáticos. Os polímeros alifáticos pertencentes a cada grupo derivam de fontes renováveis e não renováveis. O poli(ácido lácteo) e os poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) são ambos alifáticos de origem agrícola renovável. Já a poli(E-caprolactona) (PCL) e o poli(butileno succinato) (PBS), poly(butilenosuccinat-co-butileno adipate) (P(BSu-co-BAd)) são obtidos a partir de fontes não renováveis [7].

Quando comparados com os poliésteres alifáticos, os aromáticos são materiais que apresentam excelentes propriedades físicas: São bastante resistente à hidrólise, a ação bacteriana, ao ataque de fungos e suas propriedades mecânicas permanecem inalteradas no meio ambiente. Logo, com a intenção de unir biodegradabilidade com propriedades de alto desempenho, os pesquisadores buscam sintetizar copoliésteres constituídos de unidades alifáticas e aromáticas [9,10]. Dois materiais poliméricos biodegradáveis alifáticos-aromáticos são o poli(tetra metileno adipato/tereftalato) (PTMAAdT) e o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) [7].

O PBAT é um material flexível, e tem um elevado alongamento à ruptura, assim como boas propriedades hidrofílicas e fácil processamento. Ele também tem um aumento significativo nas propriedades térmicas e mecânicas quando são incorporados nanocargas obtendo um nanocompósitos [10]. Atualmente pesquisadores reduzem diversos materiais as dimensões entre 10-100 nm para serem incorporados em matrizes poliméricas afim de obter ganhos em propriedades. Alguns tipos de nanopartículas utilizadas são: dióxido de titânio (nanoesferas), carbono (nanotubos), silicatos (nanoplacas) [11]. Nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$  nano) produzidas a partir da casca do ovo de galinha são outro exemplo de nanopartículas que estão sendo pesquisadas. Estas nanocargas tem algumas vantagens como ser um recurso renovável, abundante e biodegradável, e pode associar-se a componentes orgânicos e inorgânicos [12].

O alto custo dos polímeros biodegradáveis quando comparados aos sintéticos é uma dificuldade para a sua comercialização [13]. Desta forma vários pesquisadores têm utilizado o amido incorporado a um polímero biodegradável. O amido tem algumas vantagens como baixo custo, ampla disponibilidade e total degradabilidade sem de resíduos tóxicos.

O objetivo deste trabalho foi preparar e avaliar as propriedades mecânicas de uma blenda de copoliéster aromático-alifático/amido de milho (PBAT/Amido) reforçada com micro e nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  de origem renovável.

## Experimental

**Materiais** – Os materiais utilizados neste trabalho foram: blenda de copoliéster aromático-alifático com amido de milho, adquirida nas proporções utilizadas, (PBAT/Amido) com índice de fluidez (MFI) entre 2,7 - 4,9 g/10 min a 190 °C/2,16 Kg, densidade 1,32 g/cm<sup>3</sup> e ponto de fusão entre 116 a 122 °C; casca de ovos frescos de galinha, tipo extra, doados pelo restaurante Palheta que atende aos funcionários do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP).

**Preparação do bio-CaCO<sub>3</sub>**: O bio-CaCO<sub>3</sub> utilizado neste estudo foi obtido a partir de cascas de galinha, tipo extra. As cascas de ovos passaram pelos processos de limpeza e de redução de partícula. **Limpeza**: Neste processo as cascas foram lavadas com água seguidas de uma imersão em uma solução de hipoclorito de sódio (2,5% w/w), durante 20 min. Após esta etapa as cascas foram lavadas em água novamente e imersas em acetona durante 2 horas. Finalmente, as cascas foram secas em estufa com circulação de ar por 2 horas a 100 ± 2 °C. **Redução de partícula**: Após a lavagem as cascas de ovos foram moídas por um moinho de bolas por 10 horas. O material resultante da moagem foi lavado com etanol e em seguida seco em estufa com circulação de ar por 24 horas a 100 ± 2 °C para a redução de umidade para menor que 20 %. Após a secagem as partículas foram separadas em peneiras, com tamanho médio de partículas ≤ 125 µm utilizando um agitador de peneiras (RETSCH) por 6 horas. Parte do bio-CaCO<sub>3</sub> com tamanho médio de partículas ≤ 125 µm foi reservado para a preparação do compósito. **Processo sonoquímico**: A técnica sonoquímica foi realizado para reduzir ainda mais o tamanho das partículas de casca de ovo usando um equipamento ultrassônico. Nesta etapa seguinte as micropartículas de bio-CaCO<sub>3</sub> (≤ 125 µm) restantes foram submetidas à irradiação ultrassônica de alta intensidade utilizando o equipamento Ti-Horn (20 kHz, 100 W/cm<sup>2</sup>) por um período de 5 horas, na presença de dimetilformamida (DMF). O material resultante do processo ultrassônico foi lavado com etanol e em seguida seco em estufa com circulação de ar por 24 horas a 100 ± 2 °C para a redução de umidade para menor que 20 %.

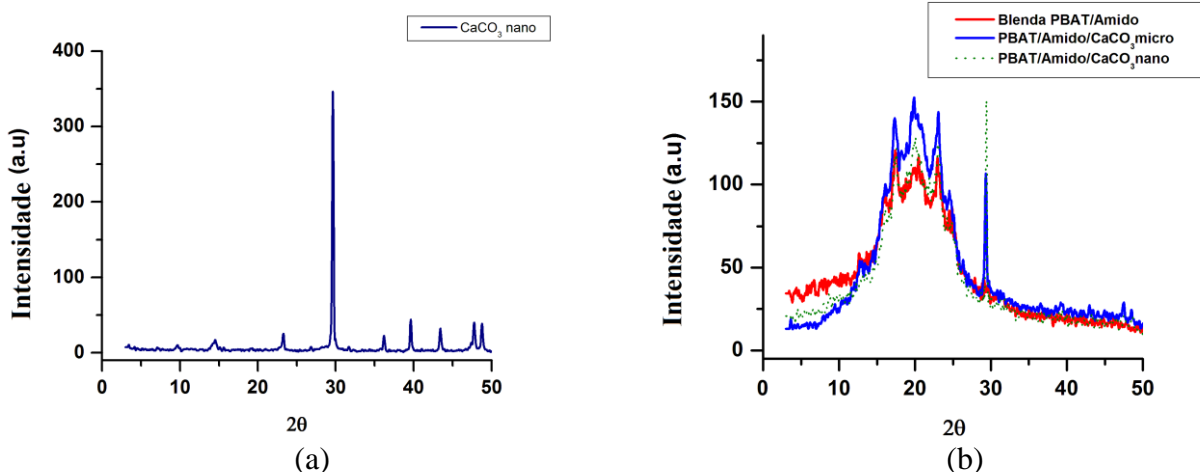
**Preparação dos Compósitos**: PBAT/Amido reforçado com 5 % de bio-CaCO<sub>3</sub> (CaCO<sub>3</sub> micro) com tamanho médio de partículas ≤ 125 µm e PBAT/Amido reforçado com 2 % de nanopartículas de bio-CaCO<sub>3</sub> (CaCO<sub>3</sub>-nano) foram processados por extrusão, utilizando uma extrusora dupla rosca, com oito zonas de aquecimento, modelo 16LD40 da AX Plásticos Máquinas Técnicas Ltda. As temperaturas das zonas de extrusão foram 80/85/90/95/100/110/120/130, rotação da rosca de 70 rpm, rotação da rosca de alimentação de 20 rpm. O compósito extrusado foi alimentado na injetora Sandreto MODELO 430/110 para a confecção dos corpos de prova para a caracterização mecânica do compósito.

**Caracterizações**: **Difração de Raios X (DRX)**: A blenda e o nanocompósito foram caracterizados por DRX utilizando um difratômetro de raios-X (diffractometer Rigaku Denki Co. Ltd., Multiflex model, CuK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , com 40 kV e 20 mA). Para este procedimento utilizou-se o ângulo de difração ( $2\theta$ ) medidas de 2° a 50°. **Ensaio de Tração**: Estes ensaios foram realizados utilizando uma máquina universal de ensaios (INSTRON), de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D 638-99.

## Resultados e Discussão

**DRX: nanopartícula, blenda, micro e nanocompósitos**

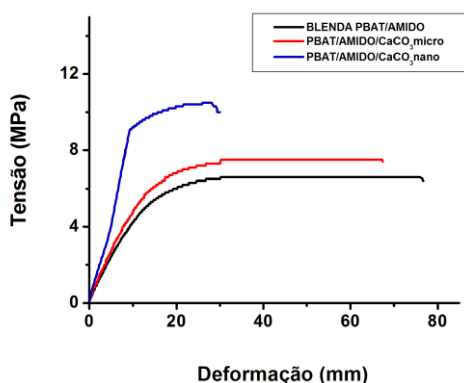
A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras de bio-CaCO<sub>3</sub>-nano (Fig. 1 (a)) e para a blenda, micro e nanocompósitos (Fig. 1(b)). Pela Fig. 1 (a) observa-se um pico com alta intensidade em 29,62°. Este pico representa o plano cristalográfico (104) da calcita CaCO<sub>3</sub>-nano. Na Figura 1(b), observa-se pelos difratogramas que houve um aumento da intensidade do pico de CaCO<sub>3</sub> quando substitui-se 5 % de CaCO<sub>3</sub>-micro por 2 % de CaCO<sub>3</sub>-nano. Isto significa que houve um aumento da área superficial em razão da redução do tamanho das partículas do bio-CaCO<sub>3</sub> devido as exposições das micropartículas por 5 horas em ultrassom de alta intensidade[14].



**Figura 1** – DRX: (a)  $\text{CaCO}_3$ -nano, (b) Blenda de PBAT/Amido, PBAT/Amido/ $\text{CaCO}_3$ -micro, PBAT/Amido/ $\text{CaCO}_3$ -nano.

### Ensaio Mecânico de Tração: nanopartícula, blenda, micro e nanocompósitos

A Figura 2 mostra as curvas tensão-deformação obtidas no ensaio mecânico de tração. Pode-se observar nesta figura um aumento no módulo elástico e na tensão original da blenda PBAT/Amido com a adição de bio- $\text{CaCO}_3$ . Este aumento foi significativamente maior para o nanocompósito PBAT/AMIDO/ $\text{CaCO}_3$ -nano. Isto sugere que as partículas de  $\text{CaCO}_3$ -nano, obtidas pelo processo sonoquímico, apresentaram uma maior área superficial, o que provavelmente, aumentou a área de contato entre as  $\text{CaCO}_3$ -nano e as moléculas da blenda, favorecendo a interação matriz-fase dispersa, possivelmente melhorando a adesão matriz-fase dispersa, promovendo uma melhor incorporação e, portanto, obtendo-se um material mais rígido, com maior tenacidade e melhor balanço de propriedades mecânicas para diferentes aplicações. Para confirmar o aumento da área superficial das partículas de  $\text{CaCO}_3$ -nano e a sua influência nestes resultados, posteriormente serão realizados ensaios no equipamento analisador de área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET), atualmente em fase de instalação em nosso laboratório de ensaios de materiais avançados. A Tabela 1 mostra os resultados da resistência à tração no escoamento e no ponto de ruptura, a porcentagem de alongação e o módulo Young para a Blenda e seus compósitos. Observa-se também nesta tabela uma redução na porcentagem de alongação na ruptura original da blenda após a adição de micro e nanocargas de bio- $\text{CaCO}_3$  o que era de se esperar uma vez que o material tornou-se mais rígido, com maior módulo elástico e maior resistência à tração.



**Figura 2** – Curvas tensão-deformação para a blenda, micro e nanocompósitos.

**Tabela 1** – Resistência à tração no escoamento, resistência à tração na ruptura, porcentagem de alongação na ruptura e módulo Young para a Blenda e seus Compósitos.

	Resist. à Tração no Escoamento (MPa)	Resist. à Tração na Ruptura (MPa)	Elongação na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
PBAT/AMIDO	$8,90 \pm 0,4$	$6,6 \pm 0,4$	$75,7 \pm 2,5$	$35,3 \pm 1,2$
PBAT/AMIDO/ $\text{CaCO}_3$ -micro	$9,7 \pm 0,5$	$7,5 \pm 0,5$	$78,3 \pm 2,7$	$39,9 \pm 1,7$
PBAT/AMIDO/ $\text{CaCO}_3$ -nano	$11,0 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,4$	$25,0 \pm 2,1$	$48,7 \pm 1,2$

Obs: Os dados apresentados na tabela representam uma média obtida em 5 ensaios.

## Conclusões

Pelos difratogramas de DRX do nanocompósito (PBAT/AMIDO/CaCO<sub>3</sub>-nano) e do compósito (PBAT/AMIDO/ CaCO<sub>3</sub>-micro) foi possível observar que houve uma redução no pico referente ao plano cristalográfico (104) das micropartículas (CaCO<sub>3</sub>-micro) do compósito em relação ao nanocompósito. Este resultado sugere que houve uma melhor interação entre as nanopartículas (CaCO<sub>3</sub>-nano) e a matriz polimérica. Os resultados dos ensaios mecânicos de tração mostraram que a adição de apenas 2 % em massa de nanopartículas de bio-CaCO<sub>3</sub> à blenda de PBAT/Amido levaram a obtenção de um material mais rígido, com maior tenacidade e melhor balanço de propriedades mecânicas o que pode ampliar o campo de aplicação destes materiais biodegradáveis.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), à Universidade do Estado do Amazonas (UEA), à Tuskegee University, FAPESP, AIEA e US-National Science Foundation NSF-CREST#1137681 pelo suporte para a realização deste trabalho.

## Referências Bibliográficas

1. Y.X. Weng; Y.J. Jin; Q.Y Meng; L. Wang, M. Zhang; Y.Z. Wang *Polym. Test.* 2013, 61, 918-926.
2. D. Wei; H. Wang; H. Xiao; A. Zheng; Y. Yang *Carbohydr. Polym.* 2015, 123, 275-282.
3. J.W. Rhim; H.M. Park; C.S. Hac *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 1629-1652.
4. K. Hamad; M. Kaseem; F. Deri *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 2801-2812.
5. A. Adrados; I. de Marco; B.M. Caballero; A. López; M.F. Laresgoiti; A. Torres *Waste Manage.* 2012, 32, 826-832.
6. G. Scott *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 68, 1-7.
7. P. Rizzarelli; S. Carroccio. *Anal. Chim. Acta* 2014, 808, 18-43.
8. L. S. Naira; C. T. Laurencin. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 762-798.
9. K. Fukushima; M.H. Wu; S. Bocchini; A. Rasyida; M.C. Yang. *Mater. Sci. Eng.*, 2012, 32, 1331-1351.
10. S.P. Art; N. Phansroy; W. Thodsaratpiyakul; C. Sukkaew; W. Pivsa-Art; S. Lintong; T. Dedgheng *Energy Procedia* 2014, 56, 648 - 658.
11. J. C. M. Neto, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
12. D. Zeng; Q. Zhang; S. Chen; S. Liu; Y. Chen; Y. Tian; G. Wang *J. Environ. Chem. Eng.* 2015, 3, 560-564.
13. R.P.H. Brandelero; F.Yamashita; M.V.E. Grossmann *Carbohydr. Polym.* 2010, 82, 1102-1109.
14. E. Mosaddegh. *Ultrason. Sonochem.* 2013, 20, 1436-1441.
15. M.C. Yewa; N.H.R Sulong; M.K. Yewa; M.A. Amalina; M.R. Johan *Progress in Prog. Org. Coat. Progress in* 2013, 76, 1549-1555.