



FUNCIONALIZAÇÃO DO ÁCIDO MIRÍSTICO EM POLIPROPILENO (PP) E SUA INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DE BLENDS PP/AMIDO TERMOPLÁSTICO

Andréa B. Martins^{1*}, Micaela J. Silva¹, Fernando L. Spiekermann¹, Ruth M. C. Santana¹

1 – Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS,

**andrea.bercini@ufrgs.br*

Resumo: Neste estudo foram desenvolvidas blends utilizando polipropileno (PP) e amido termoplástico (TPS). A fim de aumentar a compatibilidade entre as fases, um ácido carboxílico (ácido mirístico, C14) foi previamente misturado ao PP. Para efeito comparativo foi desenvolvida uma formulação sem prévia funcionalização do PP. O teor de PP, TPS e C14 foram mantidos constantes (70/30/5, respectivamente). O processamento deu-se em câmara de mistura, os corpos de prova para ensaio de flexão foram moldados por injeção. Formulações funcionalizadas apresentaram menor absorção de água em função do tempo e maior estabilidade colorimétrica após o processamento. A variação do ângulo de contato foi menor para as amostras funcionalizadas. Assim, a funcionalização prévia do PP com ácido mirístico apresentou melhora das propriedades físicas analisadas, indicando que a modificação pela incorporação do ácido se mostra promissora.

Palavras-chave: *polipropileno, amido termoplástico, funcionalização, propriedades mecânica, propriedades físicas.*

Functionalization of polypropylene (PP) with myristic acid and its influence on the properties of PP/ thermoplastic starch blends

Abstract: In this study blends were developed using polypropylene (PP) and thermoplastic starch (TPS). In order to increase phases compatibility, a carboxylic acid (myristic acid, C14) was previously mixed with PP. For comparison, a formulation without prior functionalization of PP was analyzed as well. PP, TPS and C14 content were kept constant (70/30/5, respectively). Processing was performed in a mixing chamber, the flexural test specimens were injection molded. Functionalized formulations showed lower water absorption as a function of time and higher colorimetric stability after processing. The variation of the contact angle was smaller for functionalized samples. Thus, a prior functionality of the PP with myristic acid showed physical properties improvements. It shows that modification through acid incorporation showed to be promising.

Keywords: *Polypropylene, thermoplastic starch, functionalization, mechanical properties, physical properties.*

Introdução

Devido ao impacto ambiental provocado pelo descarte incorreto e a não biodegradabilidade dos polímeros sintéticos, o setor industrial de produtos descartáveis começou a procurar fontes alternativas de matérias-primas, e um interesse considerável é direcionado a soluções naturais e renováveis. Embora os polímeros naturais sejam mais baratos e encontrados em grandes quantidades, as suas propriedades estão distantes das dos polímeros *comodities*. Em contrapartida ao desenvolvimento de novos materiais poliméricos e às novas rotas de síntese polimérica, a mistura de polímeros naturais com sintéticos é relativamente mais barata e rápida [1].

O amido nativo é um polissacarídeo muito encontrado em tubérculos e cereais, e é conhecido por ser totalmente biodegradável no solo e na água. A inserção de amido na matriz polimérica sintética promove a biodegradabilidade destes materiais [2]. Entretanto, o amido nativo apresenta grandes problemas relacionados à sua processabilidade e dependência com a temperatura,

dificultando sua utilização em equipamentos comuns de processamento polimérico, como extrusão e injeção. Devido a isso, utiliza-se o amido termoplástico (TPS) que é obtido através da mistura do amido nativo com um agente plastificante, como a água, glicerol, sorbitol entre outros [3].

A mistura de PP e TPS é extensamente estudada por pesquisadores do mundo inteiro [4]–[6]. O principal impedimento para a utilização destes materiais é a incompatibilidade entre o TPS hidrofílico e o hidrofóbico PP, que resulta em perda das propriedades mecânicas e maior absorção de água. Uma alternativa para isto é a utilização de polímeros sintéticos modificados, como o polipropileno graftizado com anidrido maleico. O objetivo desta modificação é a inserção de grupamentos polares na cadeia principal do PP, tornando-o capaz de estabelecer interações físicas e/ou químicas com outros materiais.

Diversos autores estudam o uso de compatibilizantes comerciais em blendas TPS [7], [8]. Contudo, encontra-se na literatura a funcionalização do amido com ácidos, como o caso dos trabalhos de Miranda e Carvalho [9] e Khanonkon et al. [10] que estudaram a funcionalização do amido com ácido cítrico e ácido esteárico, respectivamente, e seu efeito em blendas de polietileno de baixa densidade. Ambos os estudos comprovaram que a compatibilidade é favorecida por esta modificação.

Entretanto, a funcionalização da matriz polimérica com ácidos carboxílicos não foi estudada, mas se mostra promissora devido a sua estrutura química. Como os agentes compatibilizantes são moléculas que deverão atuar na região de interface, a cadeia carbônica do ácido irá interagir com a cadeia polimérica do PP, enquanto que os grupos hidroxilas irão interagir com o TPS. Assim, neste trabalho utilizou-se um ácido carboxílico de 14 carbonos, ácido mirístico (C14). O efeito da funcionalização do PP com ácido mirístico, nas propriedades físicas de blendas de polipropileno e amido termoplástico foi estudado. Para tal, ensaios de resistência à flexão, dureza, absorção de água, ângulo de contato e colorimetria foram realizados.

Experimental

Materials

Os materiais usados neste trabalho foram: Polipropileno (PP) fornecido pela Braskem®, amido de milho regular adquirido no comércio local da cidade de Porto Alegre, RS. Como agente de funcionalização (AF) foi utilizado o ácido mirístico C14, fornecidos pela Vetec Química Fina, Rio de Janeiro/Brasil.

Preparo do amido termoplástico (TPS)

Para a obtenção do amido termoplástico (TPS) primeiramente misturou-se amido e glicerol, na proporção em massa de 70 e 30%, respectivamente. Os componentes foram misturados à temperatura ambiente por 30 min. A pasta obtida foi seca em estufa a 60°C por 48 h.

Preparação das blendas

As formulações das blendas PP/TPS funcionalizadas e não funcionalizadas, foram processadas em um misturador da marca Thermo Scientific Haake Rheomix OS com velocidade constante de 60 rpm a 165°C. Primeiramente, processou-se o PP por 3 minutos, após misturou-se o ácido por mais 1 minuto, e por fim incorporou-se o TPS que foi processado por mais 3 minutos, totalizando 7 minutos. As blendas de PP/TPS não funcionalizadas foram obtidas através do processamento único de todos os materiais no misturador por 5 minutos no total. Os tempos de processamento foram escolhidos baseados na estabilização do torque (N/m), uma vez que quando o torque estabiliza não há mais necessidade de maiores tempos de processamento. Após processamento, o material foi moído e por fim os corpos de prova foram moldados por injeção em uma mini-injetora de bancada da marca Thermo Scientific Haake MiniJet II, com perfil de temperatura de 185°C, molde aquecido a 40°C e pressão de 600 bar.

Caracterização

A análise colorimétrica foi realizada utilizando-se o colorímetro portátil da marca BYK, foi adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. As cores foram definidas pela luminosidade (L^*), coordenada a^* (de vermelho a verde), coordenada b^* (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 $G = 106,3$).

A absorção de água foi realizada baseada na norma ASTM D570, as amostras foram previamente secas em estufa a 60°C por 24h e então submersas em água destilada a temperatura ambiente. A massa dos corpos de prova foi monitorada em função do tempo, até estabilização. Estas medidas foram realizadas em triplicata. A absorção de água foi expressa em percentual de água absorvida com relação à massa inicial da amostra.

As medidas de ângulo de contato foram feitas através do equipamento goniômetro Ramé-Hart modelo 100-00, conforme a norma ASTM D7334. O líquido utilizado foi água destilada. Cada gota foi fotografada após 3 segundos e 3 minutos de residência para posterior medida dos ângulos de contato através do software SurfTens 4.5.

Análise estatística

As análises de variância realizadas nos resultados obtidos foram feitas utilizando um software comercial. ANOVA de fator único e o teste de Tukey foram usados para verificar as diferenças estatísticas entre os grupos com 95 % de confiança.

Resultados e Discussão

O resultado da absorção de água é apresentado na Fig.1. Observa-se que inicialmente as formulações apresentam à mesma tendência a absorção. Entretanto, com o passar do tempo a formulação funcionalizada começa a apresentar uma diminuição na capacidade de absorver água, em relação a não funcionalizada. Provavelmente, este comportamento esteja associado a maior afinidade do PP ao TPS, ocasionada pela inserção de grupamentos polares do ácido mirístico a sua cadeia, diminuindo a quantidade de hidroxilas do amido disponível para fazer ligações de hidrogênio com a água.

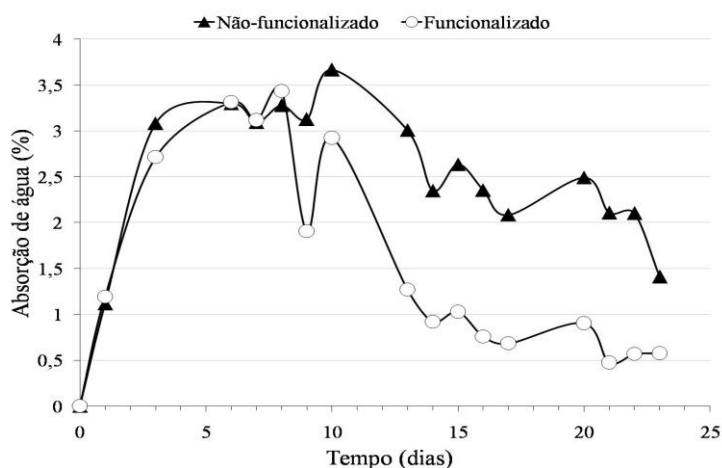


Figura 1 – Absorção de água em função do tempo de imersão

Este comportamento também é observado na análise de ângulo de contato, onde a formulação funcionalizada apresenta menor variação do ângulo com o tempo, com uma redução de 4%, enquanto que a formulação não funcionalizada apresentou uma redução de 10% após 3 minutos de residência. Certamente, na amostra não funcionalizada os grupos polares do amido estão mais acessíveis, aumentando a molhabilidade da superfície, em decorrência disso, com o passar do

tempo, há um espalhamento da gota de água. Como o teor de cada componente da blenda foi mantido constante, a diminuição da polaridade superficial é atribuída à funcionalização prévia do PP com ácido mirístico.

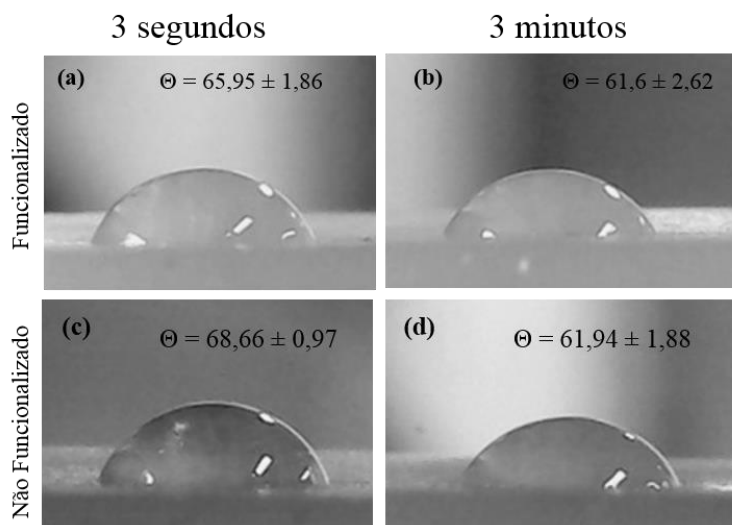


Figura 2 – Imagens do ensaio de ângulo de contato para as formulações testadas em dois tempos de residência diferentes.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos na análise colorimétrica, onde se constatou que a formulação funcionalizada apresentou um leve aumento do parâmetro L, dando origem a amostras mais claras. Provavelmente, o fato da interação entre o PP e o TPS ser favorecida pela funcionalização com o C14 e menor tempo de residência no processamento, evitando que reação de caramelização dos açúcares presentes no amido aconteçam. Esta tendência também pode ser confirmada pelos maiores valores de a^* e b^* das amostras não funcionalizadas.

Tabela 1 – Resumo das propriedades colorimétricas e ópticas obtidas das amostras analisadas.

Amostra	L*	a*	b*	Brilho
Funcionalizada	52,04 ^b ± 0,5	1,47 ^a ± 0,1	15,45 ^a ± 0,3	6,18 ^b ± 0,9
Não funcionalizada	49,32 ^a ± 0,6	4,12 ^b ± 0,4	19,92 ^b ± 0,3	3,18 ^a ± 0,7

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança segundo o teste de Tukey.

Já em relação ao brilho, as amostras funcionalizadas apresentaram valores quase 100% maiores do que as amostras não funcionalizadas. Na Fig.3 nota-se que a funcionalização do PP deu origem a um material mais claro e menos avermelhado quando comparado ao não funcionalizado. Uma vez que o brilho está relacionado com a rugosidade da superfície, constata-se que a amostra não funcionalizada possui maior rugosidade superficial, conseqüentemente menor brilho.

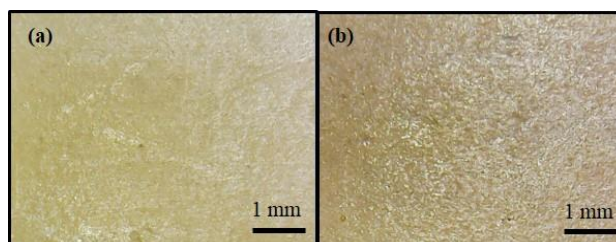


Figura 3 – Imagens da superfície dos corpos de provas injetados. (a) PP/TPS/C14 funcionalizado e (b) PP/TPS/C14 não funcionalizado.

Conclusões

A funcionalização do polipropileno (PP) com 5 % de ácido mirístico (C14) foi realizada em câmara de mistura, e o seu efeito foi avaliado quando aplicado em blendas com amido termoplástico (PP/TPS: 70/30). Formulações funcionalizadas previamente mostraram menor capacidade em absorver água com o tempo. Os resultados de ângulo de contato confirmaram que a funcionalização diminuiu a molhabilidade da superfície, ou seja, a superfície apresentou menor polaridade quando comparada a não funcionalizada. A análise referente aos parâmetros de cor mostrou que a formulação funcionalizada possui superfície com maior brilho e coloração mais clara e com menor indício de degradação. Uma vez que a absorção de água e estabilidade colorimétrica são fatores críticos na aplicação de materiais a base de amido termoplástico, a funcionalização prévia do PP com ácido mirístico mostrou-se promissora no quesito melhora das propriedades físicas.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu apoio da CAPES e do CNPq-PROPEQS. Os autores também agradecem ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), a UFRGS, ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS e ao Sistema Brasileiro de Tecnologia (SIBRATEC).

Referências Bibliográficas

- [1] M. Kaseem, K. Hamad, and F. Deri, "Thermoplastic starch blends: A review of recent works," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 54, no. 2, pp. 165–176, Feb. 2012.
- [2] H.-M. Park, W.-K. Lee, C.-Y. Park, W.-J. Cho, and C.-S. Ha, "Environmentally friendly polymer hybrids Part I Mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 5, pp. 909–915, 2003.
- [3] A. Mohammadi Nafchi, L. H. Cheng, and A. A. Karim, "Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films," *Food Hydrocoll.*, vol. 25, no. 1, pp. 56–60, 2011.
- [4] M. A. PÉREZ, B. L. RIVAS, and S. RODRÍGUEZ, "Polypropylene / Starch Blends . Study of Thermal and Morphological Properties," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 1, pp. 1644–1645, 2013.
- [5] S. B. Roy, B. Ramaraj, S. C. Shit, and S. K. Nayak, "Polypropylene and potato starch biocomposites: Physicomechanical and thermal properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 120, no. 5, pp. 3078–3086, Jun. 2011.
- [6] D. S. Rosa, M. A. G. Bardi, L. D. B. MacHado, D. B. Dias, L. G. A. Silva, and Y. Kodama, "Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends : Mechanical and thermal properties," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 102, no. 1, pp. 181–186, 2010.
- [7] A. Taguet, M. N. Bureau, M. A. Huneault, and B. D. Favis, "Toughening mechanisms in interfacially modified HDPE/thermoplastic starch blends," *Carbohydr. Polym.*, vol. 114, pp. 222–229, 2014.
- [8] C. Cerclé, P. Sarazin, and B. D. Favis, "High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena," *Carbohydr. Polym.*, vol. 92, no. 1, pp. 138–148, 2013.
- [9] V. R. Miranda and A. J. F. Carvalho, "Blendas compatíveis de amido termoplástico e polietileno de baixa densidade compatibilizadas com ácido cítrico," *Polímeros*, vol. 21, no. 5, pp. 353–360, 2011.
- [10] N. Khanonkon, R. Yoksan, and A. A. Ogale, "Morphological characteristics of stearic acid-grafted starch-compatible linear low density polyethylene/thermoplastic starch blown film," *Eur. Polym. J.*, vol. 76, pp. 266–277, Mar. 2016.