



PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DE FILME TUBULAR DE PEBD MODIFICADO COM PRÓ-DEGRADANTE ORGÂNICO

Tamy dos P. de S. da Rosa^{1*} e Ruth M. C. Santana¹

1 – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS, tamyps@hotmail.com

Resumo:

Em busca de materiais e aplicações mais sustentáveis, testes foram realizados em amostras de filme com pró-degradante orgânico, sem adição de metais pesados, que pudesse ser utilizado em filmes, não alterando suas propriedades. No presente trabalho avaliou-se a correlação das propriedades termomecânicas de filmes contendo Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) aditivado com diferentes teores de um pró-degradante orgânico. As amostras foram extrudadas em uma mini extrusora dupla rosca, com as mesmas condições de processamento, e caracterizadas pelas análises térmicas DSC, TGA e mecânica de tração. Resultados mostraram que as amostras com pró-degradante apresentaram diferenças em desempenho mecânico.

Palavras-chave: *PEBD, pró-degradante orgânico, benzoína, propriedades termomecânicas.*

Thermomechanical properties of tubular LDPE film modified with organic pro degrading agent

Abstract:

Searching for more sustainable material and applications, tests were carried out on film samples with organic pro degrading agent, without the addition of heavy metals that could be used in films without altering their properties. In the present study, pro degrading agent was evaluated. The correlation of the thermomechanical properties of films containing Low Density Polyethylene (LDPE) added with different levels of an organic pro degrading. The samples were extruded in a twin screw extruder with the same processing conditions and characterized by DSC, TGA and tensile strength. Results showed that the samples with organic pro degrading had a difference in mechanical performance.

Keywords: *LDPE, organic pro degrading, benzoin, thermomechanical properties.*

Introdução

Quando surgiram, no fim da década de 1950, as sacolas de plástico eram motivo de orgulho das redes de supermercados e símbolo de status entre as donas-de-casa. Em meio século, passaram de símbolo da modernidade, as vilãs do meio ambiente, pois as sacolas são incapazes de se decompor em curto prazo [1].

A maioria das sacolas encontradas atualmente nos mercados são feitas de polietileno (PE), o que lhes conferem as propriedades adequadas para seu uso, como por exemplo, resistência mecânica.

Com o alto consumo desse artefato, várias frentes ambientais levantaram a questão do uso de sacolas plásticas em demasia, e em alguns estados, como por exemplo, São Paulo, leis foram criadas para a proibição da distribuição gratuita de sacolas plásticas brancas (feitas somente com material virgem) em supermercados, além de estabelecer um critério para a composição dessas sacolas comercializáveis, que devem ser mais sustentáveis, tendo no mínimo 51% de material renovável [2].

Com essa polêmica, vários estudos ficaram em evidência e surgiram, em busca de materiais mais sustentáveis, e com isso, além dos materiais biodegradáveis, surgiu à oportunidade de aproximar a

estrutura química de poliolefinas a de polímeros intrinsecamente biodegradáveis, adicionando-se às poliolefinas aditivos pró-degradantes durante a formulação. Estes compostos são capazes de acelerar a oxidação da cadeia polimérica e, como consequência, reduzir a massa molar do polímero e introduzir grupos oxigenados [3].

O objetivo deste trabalho é comparar as propriedades termomecânicas de um filme aditivado com diferentes teores de um pró-degradante orgânico em relação a um filme feito somente com PEBD.

Experimental

Materiais

O polímero utilizado foi um polietileno de baixa densidade (PEBD), com IF de 0,27 g/10 min e densidade 0,922 g/cm³. O pró-degradante orgânico utilizado foi a Benzoína (figura 1).

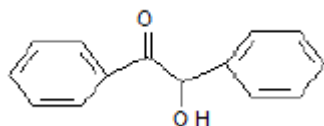


Figura 1: Molécula da benzoína.

As composições das amostras são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Formulação das amostras para homogeneização.

COMPONENTE	PEBD BRANCO	AMOSTRA A	AMOSTRA B	AMOSTRA C
PEBD	100%	100%	100%	100%
BENZOÍNA	0%	0,5%	1,0%	1,5%

Confeção dos filmes tubulares

Os filmes tubulares foram confeccionados na mini extrusora tubular marca AX Plásticos, modelo AX16:40. Todas as amostras foram extrudadas com as mesmas condições de processamento, descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições de processamento das amostras avaliadas.

Temperaturas (°C)	Cabeçote	200
	Zona 8	180
	Zona 7, 6, 5	175
	Zona 4, 3, 2	170
	Zona 1	150
Velocidade Extrusora (Rpm)		12,1
Velocidade Alimentador (Rpm)		16,3
Velocidade Puxador (Rpm)		13,8

Mesmo mantendo as mesmas condições de processamento para todas as amostras, a razão de sopro apresentou uma sutil diferença, porém que pode ser considerado insignificante, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: valores de razão de sopro (RS) das amostras extrudadas.

	PEBD BRANCO	AMOSTRA A	AMOSTRA B	AMOSTRA C
Razão de Sopro (RS)	3,94	3,91	4,04	3,97

Análise térmica

Para a caracterização das propriedades térmicas das amostras, foi utilizado um Calorímetro Exploratório Diferencial, ou DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) modelo *Q100* (TA Instruments). A amostra é aquecida na faixa de temperatura de -20°C até 200°C a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, resfriadas a uma taxa controlada e aquecidas novamente em ambiente inerte de N_2 .

Para a análise de TGA, foi utilizado o TGA da TA Instruments, modelo *Q500*. A metodologia consiste em monitorar a variação da massa de uma amostra em função da temperatura. A taxa de aquecimento é de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de um range de 40°C a 1000°C em ambiente inerte de N_2 .

Propriedades mecânicas

O ensaio foi realizado no equipamento Instron modelo 3367 de acordo com a norma ASTM D882-12. As amostras foram analisadas na direção da máquina e transversal desta (DM e DT), com velocidade de $500\text{mm}/\text{min}$ e célula de carga de 1kN , sem o uso de extensômetro. No total foram avaliados 8 corpos de prova de cada uma das amostras em cada uma das direções.

Resultados e Discussão

Nas Figuras 2-a e 2-b são apresentadas as curvas térmicas de fusão e cristalização obtidas por DSC das amostras avaliadas, onde é possível visualizar que não houve mudanças significativas das amostras modificadas quando comparadas com a amostra padrão.

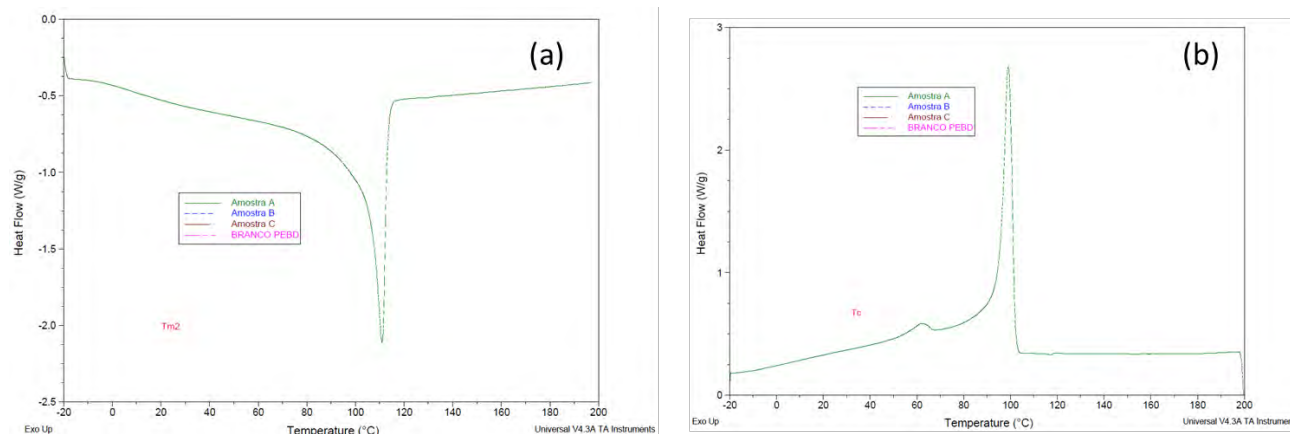


Figura 2: Sobreposição das curvas de DSC das amostras avaliadas (a) fusão e (b) Cristalização.

Na Tabela 4 são apresentadas as propriedades térmicas obtidas a partir das Figuras 2-a e 2-b, onde observa-se que com o aumento do teor de pró-degradante, o grau de cristalinidade ($\%X_c$) apresentou um sutil decréscimo, não sendo considerada uma diferença significativa. Quando comparada a amostra padrão, os valores das amostras aditivadas, A e B, tiveram maior $\%X_c$ do que o PEBD branco.

Tabela 4: Resultados da análise térmica de DSC das amostras sem e com pró-degradante.

Amostras	1° aquecimento		2° aquecimento		Cristalização			Grau de Cristalinidade (%)
	Tm1 (°C)	Entalpia (J/g)	Tm2 (°C)	Entalpia (J/g)	Tc (°C)	Tc (°C)	Entalpia(J/g)	
PEBD BRANCO	110,44	149,60	111,08	155,10	61,80	99,01	145,30	54,20
AMOSTRA A	110,36	161,70	111,05	160,10	61,80	98,97	155,00	55,94
AMOSTRA B	110,08	151,80	111,00	157,80	61,45	99,18	150,90	55,14
AMOSTRA C	110,22	158,30	110,22	155,10	61,30	99,23	145,30	54,20

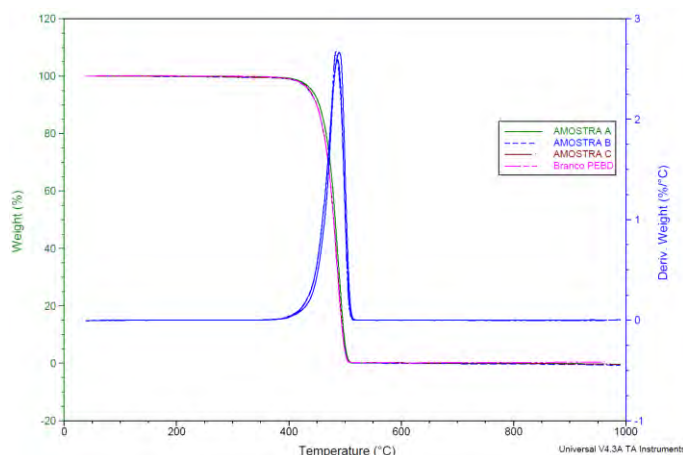


Figura 3: Sobreposição das curvas de TGA das amostras avaliadas.

Os resultados de TGA (Figura 3 e Tabela 5) apresentaram apenas um estágio percentual de perda de massa para todas as amostras, queimando 100%, sem resíduos de cinza, com exceção da amostra padrão. O pico de DTG ficou em torno de 488°C. Observa-se que o teor do pró-degradante não apresentou diferenças na estabilidade térmica das amostras avaliadas.

Tabela 5: Resultados da análise de TGA das amostras sem e com pró-degradante.

	Temp. Decomposição 5% de perda massa	% perda de massa	Cinzas (%)	Temp. DTG
PEBD BRANCO	436,12	99,56	0,4681	483,86
AMOSTRA A	439,87	100	0	494,94
AMOSTRA B	435,97	100	0	486,45
AMOSTRA C	436,82	100	0	486,5

Em relação ao desempenho mecânico das amostras avaliadas no formato de filmes na direção da máquina (DM) e transversal (DT) são apresentadas as curvas sobrepostas de tensão versus deformação nas Figuras 4-a e 4-b, onde todos os corpos de prova romperam. Comparando ambas as figuras, observa-se que os filmes na DM apresentaram maior desempenho mecânico (maior módulo e maior resistência na ruptura) do que na direção DT. Por outro lado, as amostras aditivadas apresentaram maior resistência à tração do que o padrão na ruptura na DM, e comportamento oposto na DT. Na tabela 6 são apresentados os resultados numéricos.

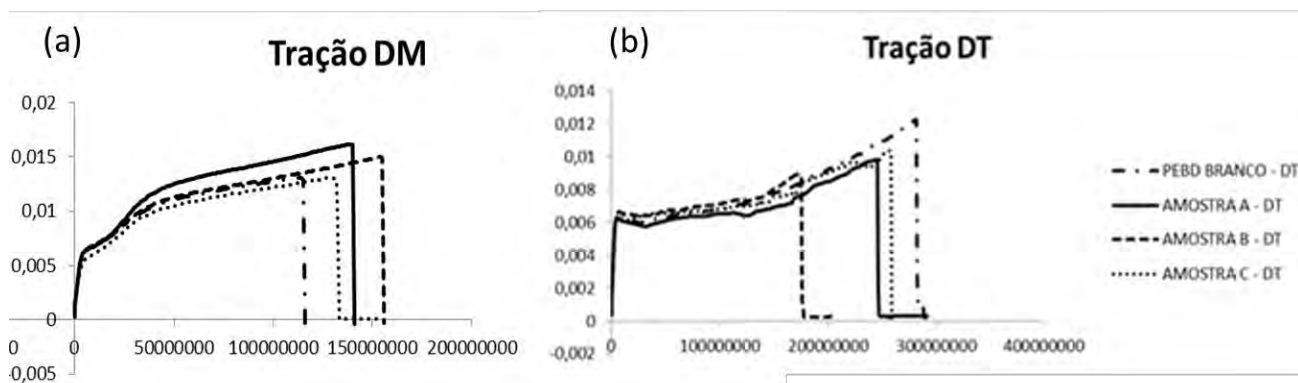


Figura 4: Curvas sobrepostas do ensaio de tração para as amostras obtidas na (a) DM (direção de máquina) e (b) DT (direção de máquina).

Tabela 6: Resultados de módulo e tração para as amostras obtidas na DM e DT.

AMOSTRA	DM			DT		
	Módulo (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PEBD BRANCO	2010 ± 60	230,60 ± 7,7	197,70 ± 24,9	1570 ± 240	190,30 ± 26	520,72 ± 42
AMOSTRA A	1860 ± 140	253,12 ± 13	262,62 ± 19,6	1690 ± 240	158,68 ± 15,8	480,58 ± 49
AMOSTRA B	1730 ± 130	227,78 ± 17	285,76 ± 28,2	1500 ± 190	127,02 ± 11,5	346,72 ± 50
AMOSTRA C	1880 ± 80	247,8 ± 8,2	252,82 ± 19,6	1520 ± 160	164,30 ± 20	500,08 ± 88

Os resultados de módulo foram semelhante entre todas as amostras, não apresentando uma diferença significativa por quantidade de aditivo, nem em relação a amostra padrão na DT, já na DM a amostra padrão foi maior. Cabe ressaltar que o módulo elástico foi maior nas amostras na DM do que na DT em média superior em 19%. Em relação aos resultados de tensão na ruptura, pode-se observar que para ambos os sentidos, DM e DT, as amostras apresentaram diferenças mais pronunciadas na DM, superior ao branco, resultado esperado, pois essas amostras de filme tubular apresentam orientação preferencial das moléculas na fase amorfa na DM. Porém houve um decréscimo na tensão na ruptura das amostras aditivadas na DT quando comparadas ao branco [4]. Avaliando os resultados das propriedades das amostras aditivadas observou-se que houve mudanças nas propriedades mecânicas que são atreladas as condições de processamento.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que os filmes aditivados com diferentes teores de pró-degradante orgânico apresentaram diferenças em relação ao desempenho mecânico devido às condições de processamento, pois esse efeito micro estrutural ou mesmo estrutural causa esta diferença de comportamento mecânico entre as amostras com e sem aditivo, resultando em filmes com melhores propriedades de deformação e resistência, quando comparados ao filme padrão. Nas análises térmicas (DSC e TGA) obtiveram resultados similares, indicando que o aditivo não apresentou mudanças significativas nas propriedades térmicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-rio-grandense (IFSUL) de Sapucaia do Sul/RS e ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS, pela possibilidade de desenvolvimento desse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Planeta Sustentável. As sacolas de Plásticos devem ser substituídas? Publicado em 15/10/2007. Site: http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/atitude/conteudo_255967.shtml
2. Carta Capital. Sustentabilidade. Lei de sacola plástica pode se expandir pelo país. Publicado em 20/04/2015. Site: <http://www.cartacapital.com.br/sustentabilidade/lei-de-sacolas-plasticas-de-sp-pode-se-expandir-pelo-pais-657.html>
3. E. Dalmolin, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
4. Pucci, M. S., & Shroff, R. N. (1986). Correlation of blown film optical properties with resin properties. *Polymer Engineering and Science*, 26(8), 569-575. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760260808>.
5. Quijada, R. Narváez, A., Pizzol, M. D., Liberman, S. Filho, A. A., Galland, G. B. Structural Evaluation of Copolymers of Ethylene and 1-Octadecene by Using the Temperature Rising Elution Fractionation Technique. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, p.221-227, 2001.