

Estudo do Comportamento de Compostos de PVC com Adição de Amido

Lisandra Abatti, Nei S. Domingues Junior
Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, FEEVALE

Resumo: Este trabalho apresenta o estudo do comportamento de compostos de PVC com adição de amido para aplicação especialmente na indústria calçadista. As propriedades mecânicas dos compostos nas proporções de 5, 7,5 e 10% foram estudadas através de ensaios de tração. Também foram verificados os índices de fluidez, alterações de propriedades quando submetidos ao envelhecimento artificial em estufa e natural ao expor às intempéries e enterrar no solo. A viabilidade da aplicação na indústria calçadista foi feita por injeção em gáspeas e tiras de sandálias, com testes de resistência, flexão e testes de campo. Os resultados demonstraram que o acréscimo de amido ao PVC provoca perda nas propriedades mecânicas, justificado pela baixa resistência mecânica do amido em relação ao PVC. Após envelhecimento em estufa o processo de retrogradação do amido deixa os compostos mais rígidos e com menor fluidez. Quando expostos às intempéries e ao solo, o PVC pode ser degradado com perda de HCl, o que leva à acidificação do solo. Nas aplicações em calçados e sandálias a resistência mecânica não atende aos requisitos do mercado. Apesar do baixo custo, o fraco comportamento mecânico dificulta sua viabilização para substituição em escala.

Palavras-chave: PVC, amido, propriedades mecânicas, degradação.

Study of the Behavior of PVC Compounds with Added Starch

Abstract: This paper deals with the behavior of PVC compounds with addition of starch for applications, especially in the footwear industry. The mechanical properties of the compounds in the proportions of 5, 7.5 and 10% were studied using tensile tests. Also investigated were the flow rates, in addition to changes in properties when the material was subjected to artificial aging in an oven and exposed to natural weather and buried in the soil. The feasibility of application in the industry was evaluated with tests of endurance, strength and field tests in injection uppers and straps of sandals. The results showed that the addition of starch to PVC causes loss of mechanical properties, owing to the lower mechanical strength of starch compared to PVC. After aging in an oven, starch is degraded, thus causing the compound more rigid and less fluid. When exposed to weather and soil, PVC can be degraded with loss of HCl, which leads to soil acidification. In conclusion, for applications in footwear and sandals, the mechanical strength does not meet the market requirements. Despite the low cost, the poor mechanical behavior makes them unviable for mass scale production.

Keywords: PVC, starch, mechanical properties, degradation.

Introdução

A grande reflexão atual é sobre o desenvolvimento sustentável. Optar por materiais menos dependentes das reservas de petróleo e mais fáceis de serem assimilados pelo meio ambiente são fatores importantes no desenvolvimento de novas matérias primas.

O PVC (Poli (cloreto de vinila)) é um polímero amplamente utilizado no segmento calçadista, na confecção de componentes de solados, calçados inteiros, laminados, etiquetas, injeção em gáspeas¹ ou tiras de sandálias. O PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (salgema), e 43% de insumos provenientes de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural^[1]. Sua massa molar numérica média (Mn) está entre 20.000 e 70.000 g.mol⁻¹[2].

A maioria dos plásticos, apesar dos benefícios de sua aplicação, levam muito tempo para se decompor gerando um impacto ambiental muito grande. Por isso, vem se buscando adicionar polímeros naturais aos sintéticos para favorecer o equilíbrio do planeta.

O uso de amido para produzir bioplásticos² iniciou nos anos 70^[3]. Além de abundante e renovável, o amido tem a vantagem de ter baixo custo, chegando a custar a metade do preço do composto de PVC. Estas características do amido têm despertado interesse através da sua incorporação em misturas poliméricas.

¹ Gáspea: é a parte dianteira do calçado, que cobre o pé e é costurada com a parte posterior.

² Bioplástico: Plásticos compostáveis e baseados em polímeros de fontes renováveis. Fonte: EN13432, ASTM D-6400 e ISO 17088.

O amido é um polímero natural composto por amilose (15 a 25%) de estrutura linear, cristalino, solúvel em água fervente e massa molecular média de 500.000 g.mol⁻¹ e amilopectina (75 a 85%) que é ramificado, insolúvel em água fervente e massa molecular média de 1×10^8 a 4×10^8 g.mol⁻¹[4]. O amido possui algumas limitações devido a ser pobre em propriedades mecânicas, quando comparado com polímeros petroquímicos^[5]. Quando o amido entra em contato com a água fria, os grânulos incham de 10 a 20% devido à difusão e à absorção de água nas regiões amorfas; mas esse processo é reversível pela secagem. No entanto, quando os grânulos são aquecidos em água, eles incham irreversivelmente num fenômeno denominado gelatinização, em que ocorre perda da organização estrutural, com fusão dos cristais^[6]. Quando é armazenado e resfriado, o amido gelatinizado pode sofrer um fenômeno denominado de retrogradação. Com o passar do tempo, as moléculas do amido vão perdendo energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a reassociar-se num estado mais ordenado. Essa reassociação culmina com a formação de simples e duplas hélices, resultando no enredamento ou na formação de zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas. Como a área cristalizada altera o índice de refração, o gel vai se tornando mais opaco à medida que a retrogradação se processa^[6]. Como consequência, a viscosidade da pasta aumenta, convertendo-se num sistema viscoelástico turvo ou em concentrações de amido

suficientemente altas num gel elástico opaco. As moléculas do amido apresentam dois grupos funcionais: o grupo -OH que é suscetível às reações de substituição e o grupo C-O-C no qual a cadeia é mais suscetível à quebra^[7].

Esta tecnologia possui suas limitações. Uma delas é a impossibilidade de processamento do PVC com amido em temperaturas demasiadamente elevadas, pois sua estabilidade térmica não é alta. Em temperaturas maiores que 150 °C as cadeias começam a se quebrar, e, acima de 250 °C, os grânulos colapsam^[8]. Outra, talvez a principal delas, são as características mecânicas exigidas para sua aplicação no mercado.

O objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento mecânico de compostos de PVC com adição de amido nas proporções de 5, 7,5 e 10%, com a finalidade de ser menos agressivo ao meio ambiente e, ao mesmo tempo, verificar a viabilidade da aplicação na indústria calçadista.

Materiais e Métodos

O amido de milho foi obtido na forma de pó, composto por 25% de amilose e 75% de amilopectina. A formulação do composto de PVC com e sem amido foi realizada em um misturador de laboratório, para aplicação em moldagem por injeção sendo composto, genericamente por resina de PVC suspensão k65 ± 2, plastificante DOP – dióctil ftalato, óleo de soja epoxidado, estabilizante térmico de sais de bário e zinco, lubrificante ácido esteárico tripla pressão e amido em pó nas proporções de 5, 7,5 e 10% em volume. Os compostos com amido foram fornecidos em formato *dry blend*, enquanto que o PVC sem amido foi fornecido em *pellets* ou *granulado*.

Para injeção dos compostos de PVC com e sem amido foi utilizada uma injetora modelo Jasot HMI-DSP9A. Os parâmetros de injeção especificados para o PVC sem amido contemplam perfil de temperatura de 155 a 170 °C, temperatura no bico 120 °C, tempo de injeção de 10 segundos, de recalque de 5 segundos e de resfriamento de 15 segundos com dosagem de 35 mm. Já para os compostos de PVC com amido, foi necessário reduzir a temperatura para 150 °C e a temperatura do bico foi reduzida ao máximo da máquina, pois a mistura acabava fluindo com tanta facilidade que escapava do bico de injeção; os demais parâmetros permaneceram iguais.

A densidade e a dureza foram previamente verificadas. Os corpos de prova apresentaram densidade de 1,16 kg.m⁻³ e dureza de 55 shore A.

A determinação da resistência à tração foi feita com cinco corpos de prova cortados no sentido da injeção do material segundo a norma NBR 14459-00^[9] em um dinamômetro da marca EMIC, com velocidade de afastamento entre as pinças em (100 ± 10) mm/min equipado com sistema computadorizado, em temperatura ambiente de 23 °C e 59% de umidade relativa do ar.

A determinação da resistência à colagem foi feita segundo a norma NBR 10456-04^[10]. A colagem foi testada sob couro, lona, EVA e borracha. Todos os procedimentos de colagem foram efetuados utilizando-se os produtos químicos apropriados conforme processo de colagem em produção nas indústrias calçadistas.

A medição do índice de fluidez consistiu em um envelhecimento de acordo com a norma ASTM D5510-01^[11] sendo que parte das amostras foi colocada numa estufa a 60 °C por 600 horas e o restante permaneceu a temperatura ambiente, para comparação nas duas situações. O ensaio foi realizado em um plastômetro Davenport MFI 150 de acordo com a norma ASTM D1238-04^[12]: Método Manual, temperatura de 150 °C a 10 kg.

Para avaliação do comportamento após envelhecimento, foram feitos ensaios de resistência à tração depois de as amostras serem expostas a um envelhecimento em estufa a 60 °C por 600 horas.

Como teste prático, foram deixadas amostras expostas às intempéries e enterradas em solo não definido, com grande quantidade de matéria orgânica, com pH em 6,8, por um período de sete meses para análise das alterações encontradas e constatação de indícios de degradabilidade.

Para avaliar a resistência da injeção sobre gáspeas foram realizadas duas experiências adicionando-se pigmento metálico e fosco junto ao composto de PVC 7,5% e injetou-se sobre as gáspeas. As gáspeas com pigmento metálico foram envelhecidas por sete dias a 60 °C e submetidas a testes de resistência baseado na NBR 10456-04^[10].

Foram montados calçados com as gáspeas injetadas com PVC 7,5% amido em preto fosco e foram submetidos a ensaio de flexão por 1.000.000 ciclos, baseado na norma NBR 15171-04^[13] e teste de campo por 30 dias em uso frequente. O resultado da deformação sofrida foi avaliado visualmente. Para sandálias, o ensaio consistiu em prender o botão da sandália numa haste do dinamômetro e o restante da sandália na outra haste, executando tração do material.

Resultados e Discussões

Durante a preparação dos compostos, verificou-se que a adição de amido em 10% apresentou muita umidade na tampa do misturador, e a temperatura do bico da injetora precisou estar o mais baixa possível, para evitar vazamento do composto no bico do molde.

Resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento

As propriedades de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento das amostras em questão estão apresentados na Figura 1.

Observa-se que o aumento da porcentagem de amido nas formulações de PVC provocou uma redução na resistência à tração, no alongamento. Comportamentos semelhantes foram encontrados em estudos com blendas de PEBD com amido^[7,14] e PP com amido plastificado^[15]. O mesmo comportamento foi encontrado em blendas de PLA com amido, onde o autor afirma que esse comportamento é devido à conhecida degradação térmica deste sensível polímero, o qual pode ser somado pelo tratamento térmico recebido durante a injeção^[5]. Assim, pode-se fazer uma analogia com a adição de amido ao PVC. Uma justificativa para as perdas das propriedades mecânicas pode estar relacionada à imiscibilidade entre o amido e o PVC. A compatibilização entre as mesmas não foi investigada.

Resistência à colagem

O valor mínimo de resistência à colagem especificado no mercado calçadista é de 3,5 N.mm⁻¹. Conforme pode ser visto

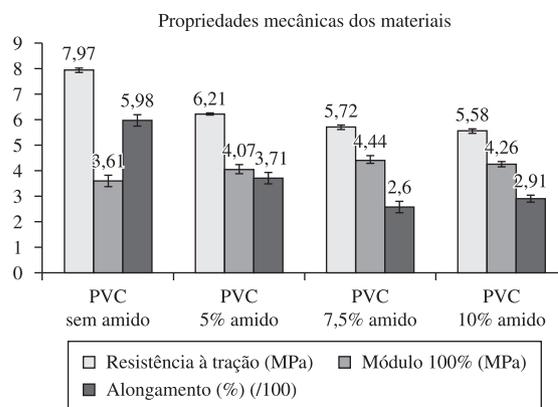


Figura 1. Propriedades mecânicas dos compostos, com desvio padrão.

na Figura 2, na colagem em borracha os resultados permanecem próximos a serem favoráveis ao exigido no mercado. O mesmo não pode ser dito em EVA, couro e lona, cujos resultados estão muito abaixo dos valores especificados pelo mercado.

Determinação do índice de fluidez

Através dos dados obtidos de índice de fluidez (Figura 3), verifica-se que somente no PVC sem amido houve um aumento da fluidez do material envelhecido. Já nos compostos com amido o índice de fluidez dos envelhecidos foi reduzido em comparação aos mesmos

compostos não envelhecidos, indicando um aumento da massa molar do sistema polimérico e consequente redução do índice de fluidez. Esta explicação é confirmada pelo resultado obtido ao estudar o índice de fluidez da blenda de PP/PEAD/EVA com amido^[16].

Este resultado é justificado pelo processo de retrogradação do amido, em que suas moléculas vão perdendo energia fortalecendo as ligações de hidrogênio. Assim, as cadeias começam a reassociar-se num estado mais ordenado, culminando com a formação de simples e duplas hélices, formando áreas cristalinas e, consequentemente, aumentando a viscosidade da pasta^[4]. Quando um polímero é processado no estado fundido, ele consiste em uma rede entrelaçada de cadeias poliméricas^[17]. Quanto mais longas as cadeias, maiores serão os emaranhados. Quando o material é submetido a uma força, a resposta dependerá de quanto às cadeias poderão se desenrolar ou, possivelmente, romper-se.

Na quebra de cadeias entre polímeros naturais e sintéticos, formam-se macro-radicaís, muito reativos, resultando na formação de ramificações e até reações de reticulação (a proximidade de cadeias favorece com que uma reaja com outra, podendo levar o polímero ao estado termofixo). Os mecanismos de degradação podem levar à formação de duplas ligações, propiciando pontos de reticulação com consequente aumento da massa molar^[18].

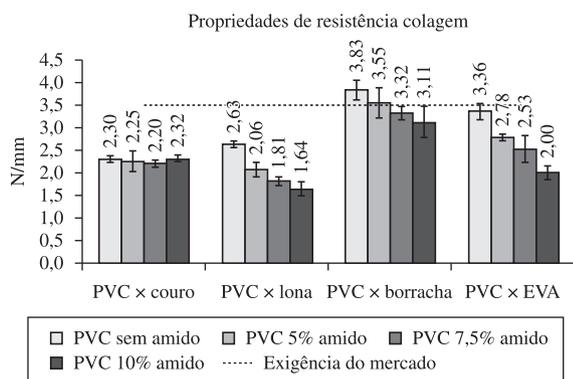


Figura 2. Resistência à colagem dos compostos, com desvio padrão.

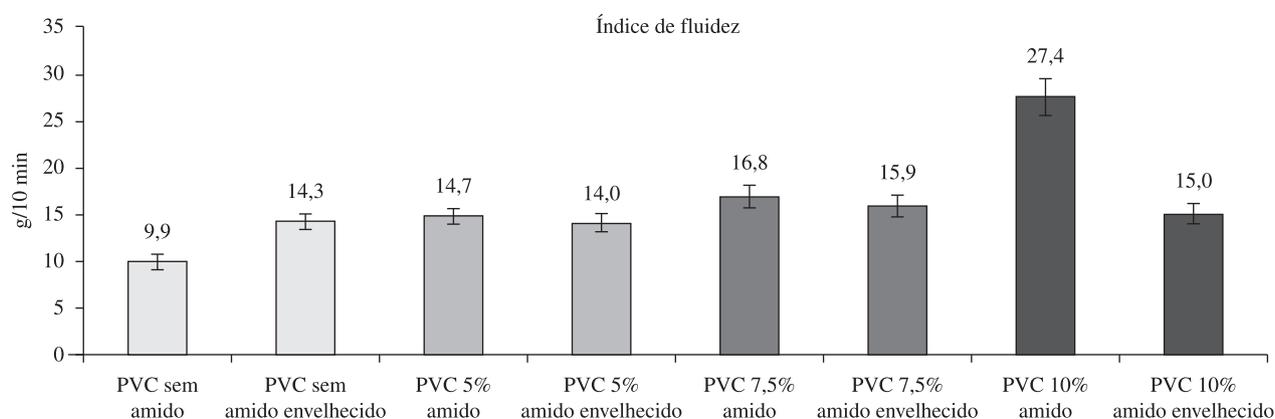


Figura 3. Comparativo de índice de fluidez entre as amostras não envelhecidas e envelhecidas.

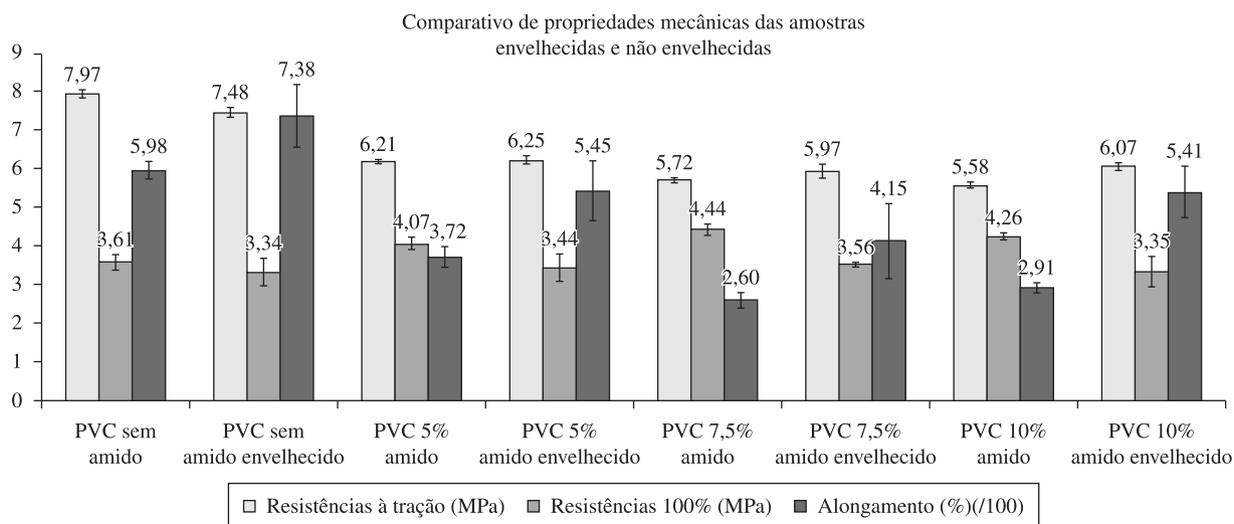


Figura 4. Comparativo entre a resistência à tração, o módulo e o alongamento das amostras envelhecidas e não envelhecidas.

resistência à tração e do alongamento nos compostos com amido envelhecidos pode ser justificado pelo processo de retrogradação já citado anteriormente. O amido provoca elevação nas propriedades do material com o decorrer do tempo^[3].

Propriedades mecânicas das amostras enterradas e expostas às intempéries

As amostras com amido, após esse envelhecimento, apresentaram-se foscas, esbranquiçadas, com aspecto de encardidas e porosidade nas bordas, apresentando micro-organismos na profundidade de alguns pontos quando enterrado (Figura 5).

A Tabela 1 apresenta um comparativo entre as propriedades mecânicas das amostras em estudo, das expostas às intempéries e as enterradas, no qual se observa que no PVC sem amido obteve-se redução na resistência à tração, enquanto que a adição de amido aumentou a resistência à tração e o alongamento em todos compostos envelhecidos naturalmente; os valores de módulo permaneceram

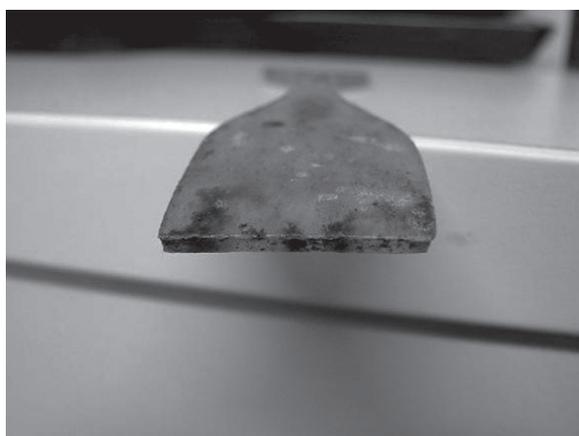


Figura 5. Corpo de prova com PVC + 7,5% amido, no qual se observa penetração de micro-organismos em alguns pontos.

praticamente iguais, considerando-se o desvio padrão. Este comportamento deve-se ao amido, que com o passar do tempo tem suas propriedades elevadas devido ao fenômeno de retrogradação^[20].

A dureza aumentou para um valor médio de 65shore A, vindo ao encontro com os resultados no estudo do feijão^[19], no qual observou-se que o envelhecimento provocou coagulação das proteínas formando uma barreira física que restringe a água e impede a gelatinização do amido do feijão, endurecendo-o.

O pH do solo sofreu alteração de 6,8, para 6,5, o qual pode ser justificado pela liberação de ácido clorídrico do PVC, assim como pode estar vinculada às condições climáticas e à própria ação de micro-organismos, já que não se tratava de um solo definido.

Foi observada uma perda de massa de aproximadamente 4% somente naquelas com amido, que pode ser devido à perda do próprio amido mesmo. De acordo com experimentos realizados constatou-se que os micro-organismos interagem com eficácia em compostos contendo acima de 30% de amido, caso contrário apenas 10% da amostra tem chance de ser atacada por eles^[5]. Isso indica que, com aumento no teor de amido, os compostos se degradam com maior facilidade. No PVC com amido comprova-se realmente um pequeno aproveitamento do amido por parte dos micro-organismos.

Propriedades mecânicas das aplicações em calçados e sandálias

Através da Tabela 2 podemos verificar que ambos os resultados da resistência das injeções em gáspeas e da resistência ao arrancamento das tiras e do botão frontal das sandálias não alcançaram os especificados, estando, assim, reprovado o uso de PVC com amido para essas finalidades. Nos testes de campo dos calçados com injeção de PVC + 7,5% de amido e pigmento fosco não foram encontradas alterações. Nos testes de flexão, após 1.000.000 ciclos também não foram encontrados danos nem alteração visual.

No segmento calçadista, o PVC com amido pode ser utilizado somente em componentes que não requeiram resistência mecânica, como exemplos poderiam ser pequenos detalhes costurados, logotipos nas laterais e os que possuem colagem somente em borracha, como detalhes em solados de borracha.

Tabela 1. Comparativo de propriedades mecânicas em amostras enterradas e expostas às intempéries.

Ensaio	Resistência à tração (MPa)	Módulo 100% (MPa)	Alongamento (%)
PVC sem amido	7,97	3,61	598,30
PVC sem amido exposto intempéries	7,79	3,41	684,90
PVC sem amido enterrado	7,45	3,78	591,60
PVC 5% amido	6,21	4,07	371,70
PVC 5% amido exposto intempéries	6,98	3,78	553,20
PVC 5% amido enterrado	6,86	4,78	430,80
PVC 7,5% amido	5,72	4,44	260,10
PVC 7,5% amido exposto intempéries	6,68	3,53	567,20
PVC 7,5% amido enterrado	6,55	4,79	410,60
PVC 10% amido	5,58	4,26	291,40
PVC 10% amido exposto intempéries	6,27	4,41	426,60
PVC 10% amido enterrado	6,85	4,85	423,60

Tabela 2. Resistência da injeção sobre gáspeas e arrancamento das tiras de sandálias.

Ensaio	Amostras	Especificado (N.mm ⁻¹)	Encontrado (N.mm ⁻¹)
Resistência da injeção sobre gáspeas	PVC com 7,5% amido + pigmento metálico	2,25	1,52
	PVC com 7,5% amido + pigmento metálico (envelhecido)	2,25	1,75
	PVC com 7,5% amido + pigmento preto fosco	2,25	1,80
Resistência ao arrancamento das tiras laterais	PVC com 10% amido	12	11,02
Resistência ao arrancamento do botão frontal	PVC com 10% amido	12	7,60

Conclusão

O PVC com amido oferece algumas vantagens como a menor dependência de derivados de petróleo, degradação menos demorada, oferta de trabalho no campo em uma economia rural não mais dependente somente da agricultura para alimentação e menor custo, já que o amido custa aproximadamente a metade do PVC.

O acréscimo de amido no PVC provoca perda nas propriedades mecânicas, justificado pela baixa resistência mecânica do amido em relação ao PVC. Após envelhecimento o processo de retrogradação do amido deixa os compostos mais rígidos, com menor fluidez aumentando as propriedades mecânicas, sendo que depois de enterrados verifica-se perda de massa e acidificação do solo. Nas aplicações em calçados e sandálias a resistência mecânica não atende o mercado. Apesar do baixo custo, o fraco comportamento mecânico apresentado dificulta sua viabilização para substituição em escala. Os plásticos com amido representam um rápido crescimento de material base para um futuro ambientalmente sustentável.

Referências Bibliográficas

1. Rodolfo Jr, A.; Ormanji, W. & Nunes, L. R. - "Tecnologia do PVC". 2. ed., São Paulo (2006).
2. Feltran, M. - "Compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro: utilização de técnicas de processamento convencionais da indústria brasileira", Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, EPUSP (2008).
3. Vilpoux, O. & Averous, L. - "Culturas de tuberosas amiláceas latino americanas, tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas", v.3, cap.18, Fundação CARGILL (2003).
4. Denardin, C. C. & Silva, L. P. - "Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas", Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS (2009).
5. Schwach, E.; Six, J. & Averous, L. - "Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilization", Springer, Science Business Media, LLC (2008).
6. Wang, S., Yu, J. & Yu, J. - Polym. Degrad. Stab., **87**, p.395 (2005).
7. Pedroso, A. G. & Rosa, D. S. - Carboh. Polym., **59**, p.1 (2005).
8. Rosa, D. S. & Pantano, R. F. - "Biodegradação um ensaio com polímeros", Moara, São Paulo (2003).
9. Associação Brasileira de Normas Técnicas. "NBR 14459-00: Determinação da resistência à tração e alongamento na ruptura", Rio de Janeiro (2000).
10. Associação Brasileira de Normas Técnicas. "NBR 10456-04: Adesivo - Determinação da resistência da colagem", Rio de Janeiro (2001).
11. American Society for Testing and Materials. "ASTM D-5510-01: Standard Practice for Heat Aging of Oxidatively Degradable Plastics", West Conshohocken (2001).
12. American Society for Testing and Materials. "ASTM D1238-04: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer", West Conshohocken (2004).
13. Associação Brasileira de Normas Técnicas. "NBR 15171-04: Flexão de calçado", Rio de Janeiro (2004).
14. Nakamura, E. M. et al. - "Blendas de Pebd/Amido: caracterização e biodegradação", Universidade Estadual de Campinas (2005).
15. Bardi, M. A. G. et al. - "Propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de biodegradação de blendas de polipropileno/amido plastificado com glicerina do biodiesel", Universidade São Francisco, Itatiba, SP (2008).
16. Carvalho, C. L. - "*Propriedades mecânicas, morfologia e biodegradação de poliolefinas pós-consumo e blendas com amido termoplástico*", Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade São Francisco (2005).
17. Borrelly, D. F. - "*Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial*", Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (2002).
18. Rabello, M. S. - "Aditivção de polímeros", Artliber, São Paulo, SP (2000).
19. Coelho, S. R. M. et al. - Cien. Agrotéc., **33**, (2009).
20. Munhoz, M. P. et al. - Cien. Tecnol. Alim., **24** (2004).

Enviado: 05/05/10

Reenviado: 14/09/10

Aceito: 10/10/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000026