

Progam NUCLEU

Cod proiect: PN 09-15 03 02

Denumirea programului NUCLEU/acronim:

Dezvoltarea cercetărilor privind sistemele, tehnologiile de mecanizare, informatizare, automatizare, management și echipamente tehnice competitive pentru agricultură și industrie alimentară/STIMM

Denumirea obiectivului:

3. Valorificarea superioara a resurselor autohtone prin dezvoltarea tehnologiilor de procesare a produselor agroalimentare, a plantelor medicinale si aromatice, in vederea cresterii valorii adaugate si imbunatatirii calitatii vietii.

Denumirea proiectului:

Cercetari pentru dezvoltarea tehnologiei privind realizarea din resurse regenerabile a unor materiale biodegradabile destinate obtinerii de produse prietenoase mediului utilizate in agricultura si industria alimentara

Obiectivul proiectului:

Obiectivul principal al proiectului îl constituie dezvoltarea tehnologiei privind realizarea din resurse regenerabile a unor materiale biodegradabile destinate obtinerii de produse prietenoase mediului utilizate in agricultura si industria alimentara cu implicatii directe in dezvoltarea cercetarilor din domeniu.

Fazele de execuție ale proiectului:

Faza 1/2013: Studiu tehnologic privind producerea si caracterizarea materialelor biodegradabile din resurse regenerabile.

Faza 2/2013: Elaborarea tehnologiilor de fabricatie prin extrudare, control si analiza a materialelor biodegradabile din resurse regenerabile amidonoase .

Faza 3/2013: Realizarea si caracterizarea unor materiale biodegradabile din resurse regenerabile.

Faza 4/2013: Definitivarea tehnologiei de fabricare si control a materialelor biodegradabile din resurse regenerabile

Faza 5/2013: Diseminarea pe scară largă a tehnologiei prin comunicarea si publicarea rezultatelor

Rezultatele estimate:

- Studiu tehnologic privind producerea si caracterizarea materialelor biodegradabile din resurse regenerabile;

- Tehnologii de fabricatie prin extrudare, control si analiza a materialelor biodegradabile din resurse regenerabile amidonoase;

- Realizarea și caracterizarea unor materiale biodegradabile din resurse regenerabile;
- Tehnologie definitivată de fabricare și control a materialelor biodegradabile din resurse regenerabile;
- Articole, comunicări științifice, poster, fișă tehnică, pagină web.

Rezumatul proiectului

În ultima jumătate de secol produsele din materiale plastice sintetice au devenit componente ale vieții zilnice care, pe lângă avantajele pe care le au, crează mari probleme în lumea întreagă, pe de o parte datorită impactului negativ pe care îl au asupra mediului și, pe de altă parte, datorită consumului ridicat de țiței, o resursă mereu deficitară, necesar producerii lor. Ponderea deșeurilor din materiale plastice sintetice în volumul total al deșeurilor a crescut considerabil și este în continuă creștere. Aceste produse au un timp necesar pentru degradare de cca. 20 de ani la paharele din plastic utilizate la mașinile automate pentru băuturi alimentare, de cca. 100 de ani pentru sticlele din PET și de cca. 500 de ani pentru produsele realizate din spumă de polistiren (polistiren expandat). Deși se urmărește reciclarea acestora, prețul ridicat al acestei reciclări și piața limitată pentru produsele obținute din reciclare fac ca cca. 75% dintre produsele din plastic să fie depozitate pe terenuri special amenajate sau, cum se întâmplă la noi, de cele mai multe ori haotic, pe terenurile agricole din jurul localităților.

Soluția viabilă pentru rezolvarea acestei probleme de poluare a mediului, o constituie bioplasticele, care sunt materiale biodegradabile obținute din materii prime regenerabile, de tipul polimerilor biodegradabili, provenite din resurse agricole.

În acest context, obiectivul principal al proiectului constă în dezvoltarea tehnologiei de realizare din resurse regenerabile de materiale biodegradabile destinate realizării de produse prietenoase mediului utilizate în agricultura și industria alimentară.

În cadrul proiectului s-a proiectat și aplicat tehnologia de obținere a granulelor precum și tehnologia de caracterizare a acestora folosind metode de investigare moderne: microscopia cu scanare electronică (SEM) și microscopia de forță atomică (AFM), viscozimetrie rapidă (Brookfeld), calorimetria cu scanare diferențială (DSC).

Prin experimentările realizate și rezultatele obținute, proiectul contribuie la rezolvarea unor probleme de mare complexitate și având caracter de noutate la frontiera cunoașterii științifice și tehnice între diferite domenii (chimie, fizică, nanotehnologie, inginerie), prin obținerea și caracterizarea granulelor pe baza de amidon destinate obținerii, prin extrudare-laminare, injectare în matrită sau termoformare, de produse prietenoase mediului utilizate în agricultura și industria alimentară.

STADIUL DE REALIZARE

Activități realizate și rezultate obținute

1. Studiu tehnologic privind producerea și caracterizarea materialelor biodegradabile din resurse regenerabile

Studiul tehnologic efectuat oferă detalii importante din literatura de specialitate și experiența colectivului referitoare la:

- materialele biodegradabile destinate obținerii de produse prietenoase mediului utilizate în agricultura și industria alimentară;
- metodele de producere a materialelor biodegradabile din produse regenerabile;
- metodele de caracterizare a materiilor prime biodegradabile utilizate;
- metodele de caracterizare a produsului finit obținut.

2. Tehnologii de fabricatie prin extrudare, control si analiza a materialelor biodegradabile din resurse regenerabile amidonoase

La stabilirea tehnologiei de fabricatie s-a avut in vedere faptul ca produsele rezultate trebuie sa aiba o serie de caracteristici speciale, cum ar fi: biodegradabilitate, densitate, rezistenta mecanica, stabilitate termica si rezilienta, în anumite limite, astfel încât acestea sa corespunda scopului pentru care au fost elaborate.

Pentru a realiza acest set de caracteristici este necesara mentinerea sub control între anumite limite, pe parcursul întregului proces de extrudare, a raportului amiloza / amilopectina din amidon care este componenta principala a retetei, a proportiei agentilor de plastifiere precum si a parametrilor de lucru din instalatia de extrudare: temperaturile, timpul de procesare si presiunea.

S-a stabilit ca reteta minimala de fabricatie a polimerului biodegradabil din resurse regenerabile amidonoase sa cuprinda amidon, glicerina si apa. S-a stabilit de asemenea ca tehnologia, care va fi utilizata la realizarea experimentarilor va cuprinde dozarea componentelor conform retetei si omogenizarea acestora, atat ca structura cat si ca umiditate, alimentarea extruderului, extrudarea propriuzisa si granulara pe echipamentele existente in dotarea INMA Bucuresti, filiala Cluj-Napoca.

Astfel, procesul tehnologic care va fi utilizat pe parcursul experimentarilor se va realiza pe o instalatie de extrudare granulare.

S-au stabilit caracteristicile materiei prime si ale produsului finit care vor fi determinate la experimentari precum si parametrii extruderului care vor fi modificati pe parcursul experimentarilor.

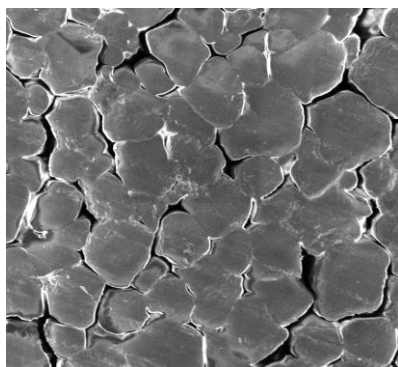
Pentru caracterizarea materialelor prime amidonice si a granulelor (peletilor) rezultati se poate aplica metodologia de analiza si de control utilizand metode fizice și chimice curente. S-a stabilit tehnologia de lucru pentru metodele fizico chimice de investigare a structurii si a proprietatilor termice si mecanice.

3. Realizarea si caracterizarea unor materiale biodegradabile din resurse regenerabile

In cadrul acestui proiect s-a abordat realizarea din resurse regenerabile pe baza de amidon autohton a materialelor biodegradabile (granule, peleti) utilizate la realizarea de produse finite prietenoase mediului utilizate in agricultura si industria alimentara, obtinute prin extrudare-laminare, injectare in matrita sau termoformare, cum sunt: tăvi termoformate si alte recipiente rigide pentru fructe si legume, farfurii si tacamuri de unica folosinta, ghivece pentru pepiniere, clipsuri cu diferite destinatii, spalieri pentru flori etc.

Pentru a obtine amidon termoplastice procesul tehnologic aplicat trebuie sa distruga structura semicristalina a granulei de amidon. Deoarece temperatura de topire a amidonului pur este mult mai mare decat temperatura de descompunere, procesul de termoplastifiere in vederea realizarii unui produs cu caracteristici corespunzatoare scopului propus a impus utilizarea unor retete în componenta carora intra pe langa amidon o serie de plastifianti (glicerol si apa).

Caracterizarea materiilor prime



Amidon de porumb - analiza SEM

Amidonul utilizat a fost amidon de porumb, achizitionat de la SC Amylon SA Sibiu si a avut urmatoarele proprietati fizico-chimice: umiditatea raportata la substanta umeda 10,76%, umiditatea raportata la substanta uscata 12,057%; PH in suspensie 20%: 4,5-6; cenusa sulfatata: max. 0,1%; proteina: max. 0,5%; continut de SO₂: max. 50 ppm; continut de metale grele: max. 5 ppm; viscozitate Brabender: max. 700 UB (10 min la 95 °C).

Forma granulelor de amidon a fost determinate prin analiza SEM (prezentata in figura alaturata), evidentiindu-se clar separarea dintre granulele de amidon individuale. Diametrul mediu al particulelor este 10,9 μm, abaterea pătratică medie 6,3 μm iar dimensiunile particulelor sunt între 2,1 și 36,2 μm.

Glicerina utilizata are urmatoarele caracteristici:

concentratia: min 99,5; rezidul de calcinare: max. 0,05%; metale grele: max. 0,0002%; densitate: 1,262 g/cm³.

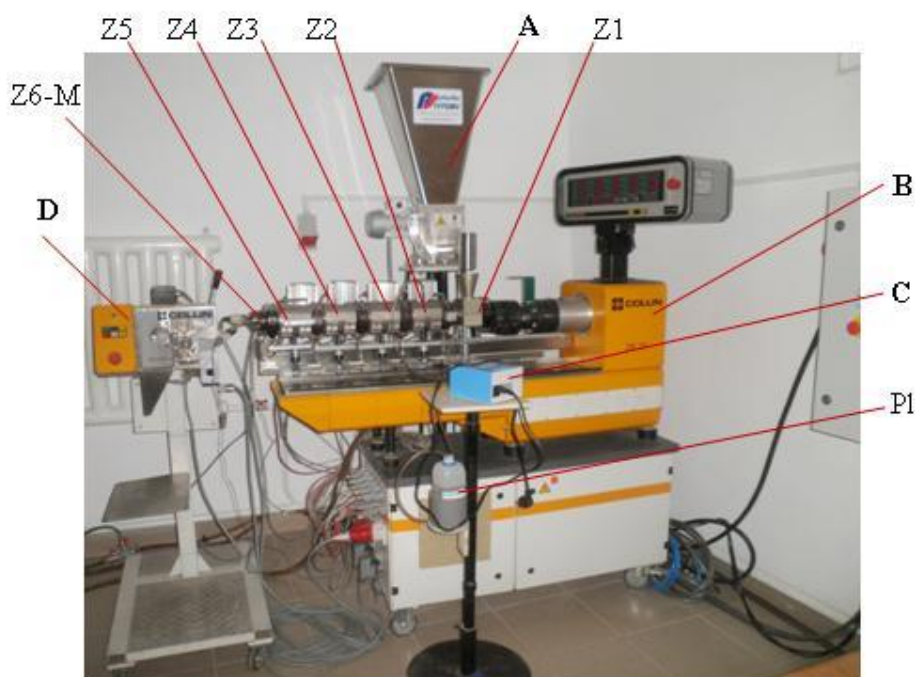
Apa utilizata a fost apa de la retea.

In urma efectuării analizelor DSC pentru identificarea caracteristicilor termofizice ale amidonului nativ si a transformărilor de fază la încălzire in prezența a 30% plastifianti, s-a observat că temperature de tranziție vitrosă, T_g, a amestecului, este de 73 °C, mai mică cu 10 °C față de cea a amidonului nativ, iar temperatura de topire M₁ a amestecului este de 122 °C, mai mica cu 28 °C decat cea a amidonului nativ.

De asemenea in urma masuratorilo reometrice, in cazul aceluasi amestec (70% amidon, 17% glicerina si 13% apă), s-a constatat ca la diferite temperaturi există o dependență a viscozității funcție de viteza de forfecare care nu respectă modelul Newtonian, această dependență tinzand spre liniaritate odata cu cresterea temperaturii.

Realizarea materialelor biodegradabile din resurse regenerabile

Granulele de materialele biodegradabile din resurse regenerabile amidonoase, s-au realizat pe o instalatie de extrudare-granulare formata din: dozator pentru materiale pulverulent, extruder, pompa peristaltica si granulator.



Instalatia de extrudare si granulare – vedere de ansamblu

A – Dozator; B - Extruder; C– Pompa peristaltica, D – Granulator
Z1-Z5-Zone incalzire-racire, Z6-M -Zona matritei, PI –Rezervor plastifianti

Echipamentul de extrudare utilizat are doi melci modulari corotativi, microprocesor de control ECS, avand posibilitatea reglării si mentinerii temperaturii in cele cinci zone de lucru si in matrita. Extruderul are o productivitate de max.15 kg/h, diametrul melcilor: D=25 mm, lungimea melcilor: L=30xD, turatia melcilor: max. 400 rot/min. Cilindrul extruderului este de asemenea modular si are 6 zone demontabile si interschimbabile una fata de alta, fiecare zona avand încălzire si racire independenta.

Dozarea materialelor pulverulente in palnia extruderului s-a facut cu ajutorul unui dozator volumetric (A) pentru amidon cu doi melci, care permite alimentarea controlata a extruderului cu

amidon cu granulatii cuprinse intre 2,0-40 microni, la o umiditate max. de 15%, cu reglarea continua a debitului intre 0,3-10 kg/h

Pompa dozatoare (B) utilizata la dozarea plastifiantilor a fost o pompa peristaltica tip SP 311/12, de mica capacitate, cu precizie mare de dozare, cu un debit de alimentare (pentru furtun cu diametrul interior de 4 mm): minim 6 ml/min -maxim 135 ml/min, si reglare continua a turatiei.

Granulatorul (D) a realizat fasonarea, la lungimea dorita, a materialului extrudat la iesirea din extruder. Reglarea lungimii peletilor se realizeaza prin reglarea continua a turatiei cutitului granulatorului cu ajutorul unui regulator de frecventa. Granulatorul poate taia profile de max. 5 mm, la lungimi cuprinse intre 3 si 30 mm.

Reteta utilizata la obtinerea granulelor de materiale biodegradabile a fost: 70% amidon, 17% glicerina si 13% apă.

Temperaturile de lucru si turatia masinii au fost introduse utilizand posibilitatile oferite de interfata panoului de comanda si au fost urmatoarele:

Temperaturi [$^{\circ}$ C]						Turatia
Zona Z1	Zona Z2	Zona Z3	Zona Z4	Zona Z5	Zona Z6	[rot/min]
50	90	130	130	120	90	110

Pregătirea extruderului s-a realizat prin fixarea temperaturilor de lucru pe cele 6 zone si a turatiei de lucru.

Extrudarea: dupa atingerea si stabilizarea temperaturilor pe fiecare zona, pornirea masinii si atingerea turatiei de lucru s-au pornit simultan dozatorul si pompa peristaltica, asigurand astfel alimentarea cu amidon si cu plastifianti a masinii. Prin configuratia si miscarea de rotatie a melcilor sunt asigurate conditiile de procesare mecanica care constau in transport, amestecare, forfecare si creare de presiune cu valoare din ce in ce mai mare spre iesire, aceasta avand valoarea maxima la iesirea din matrita. Produsul finit rezultat sunt granule de amidon termoplastic.

Caracterizarea materialului biodegradabil (granule)

Analizele de structura SEM si incercarile mecanice efectuate pe o instalatie INSTRON-3366 au condus la obtinerea urmatoarelor caracteistici ale granulelor:

- gradul de expandare transversal: 2,4%
- densitatea granulelor: 1,24 g/cm³
- structura: destul de omogena , cu urme usoare de amidon granular;
- tensiunea de rupere medie: 0,201 kgf/mm² ;
- deformatia specifica medie: 165 %;

In urma analizei DSC a rezultat ca deși temperatura de tranziție vitrosă și temperatura de topire sunt ceva mai mari, totuși, în special temperatura de topire, se menține la o valoare mult mai mică decât în cazul amidonului nativ. Aceste temperaturi sunt foarte importante si constituie indicatori de baza pentru alegerea regimului termic la procesarea in continuare a granulelor in vederea realizarii de produse finite prietenoase mediului utilizate in agricultura si industria alimentara, obtinute prin extrudare-laminare, injectare in matrita sau termoformare.

Biodegradabilitatea, evaluata conform SR EN ISO 14852-2005, a fost de 29 % la 40 ⁰C si 28 zile.

4. Definitivarea tehnologiei de fabricare si control a materialelor biodegradabile din resurse regenerabile

Datele experimentale obținute au aratat că proprietățile structurale, termofizice și dinamice ale granulelor de amidon termoplastic biodegradabil realizate, conform tehnologiei aplicate la experimentari, prin procedeul de extrudare-granulare sunt corespunzatoare obtinerii de produse prietenoase mediului utilizate in agricultura si industria alimentara.

Pentru realizarea materialelor biodegradabile (peleti) din resurse regenerabile amidonoase se va utiliza o rețeta de fabricație care să permită formarea printr-un procedeu tehnologic a unei structuri celulare a produsului finit.

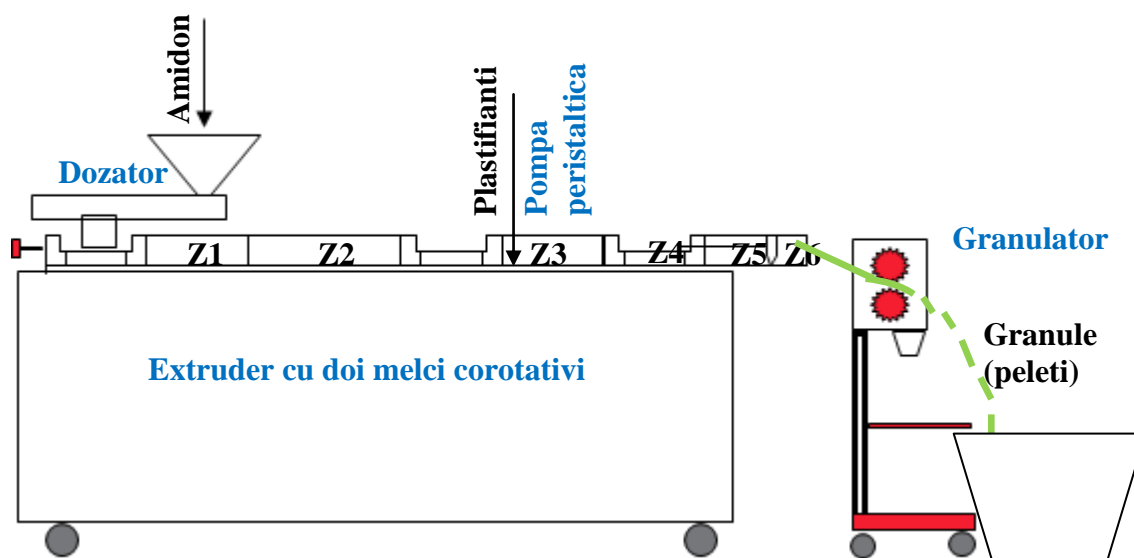
În condițiile respectării parametrilor constructivi și tehnologici utilizați la experimentări, rețeta de fabricație utilizată va conține 70 % amidon, 17% glicerina și 13% apă.

Pentru materia primă de bază (amidonul) care intră în componenta rețetei, la orice schimbare a calității sau producătorului se determină următoarele caracteristici:

- caracteristici structurale: dimensiunea granulelor, forma granulelor, repartiția granulometrică;
- caracteristici fizice: densitatea în vrac;
- caracteristici chimice: conținutul de amilopectină, conținutul de amiloza;
- parametrii termodinamici: temperatura de tranziție vitrosă și temperatură de topire.

Analiza și controlul structural al pulberii de amidon se va face prin identificarea structurii granulelor de amidon folosind microscopia optică, microscopia de scanare cu electroni (SEM) sau microscopia de forță atomică (AFM).

Tehnologia care va fi utilizată la obținerea materialelor biodegradabile din resurse regenerabile, se va realiza pe o instalație în a cărei componentă intră un dozator pentru materii prime pulverulente, un extruder, pompe peristaltice și granulator.



Se recomandă a fi folosit un extruder cu doi melci modulari corotativi, cu autocurățire. Pentru a fi utilizați parametrii tehnologici stabiliți la experimentări diametrul melcilor va fi de 25 mm, iar lungimea acestora $L=30 \times D$. Turatia melcilor va fi de min 200 rot/min.

În cazul utilizării unui extruder cu șase zone de încălzire, temperaturile în aceste zone vor fi: 50/90/130/130/120/90 °C, iar turatia melcilor $n = 110$ rot/min.

În cazul utilizării unor materii prime diferite de cele utilizate la experimentări, temperaturile în zonele extruderului se vor alege în funcție de caracteristicile termofizice (temperatura de tranziție vitrosă și temperatura de topire) ale amestecurilor procesate.

Pentru produsul finit obținut – granule (peleti) pe baza de amidon destinate obținerii, prin extrudare-laminare, injectare în matrită sau termoformare, de produse prietenoase mediului utilizate în agricultură și industria alimentară, se vor determina următoarele caracteristici:

- structura,
- gradul de expandare,
- densitatea,
- caracteristici mecanice (rezistența la compresiune și reziliența),

- temperaturi caracteristice (tranzitie vitroasa, topire),
- biodegradabilitatea.

Pentru determinari structurale, metodele de control si analiza a peletilor vor fi tot microscopia cu scanare electronica (SEM) si microscopia de forta atomica (AFM).

Tensiunea de rupere si deformatia specifica se determina pe o masina de incercari la compresiune

Temperatura de tranzitie vitroasa si temperatura de topire dau indicatii valoroase pentru prelucrarea ulterioara a granulelor. Acestea se vor determina folosind calorimetria cu scanare diferentia (DSC).

Biodegradabilitatea va fi evaluata conform SR EN ISO 14852-2005, prin determinarea dioxidului de carbon degajat din proba de incercat, care se absoarbe in vase de absorbtie speciale ce contin solutii adecvate de captare a CO₂.

5. Diseminare pe scara larga prin comunicarea si publicarea rezultatelor cercetarii

Pentru diseminarea pe scara larga a rezultatelor obtinute in cadrul proiectului, in scopul popularizarii acestora, s-a actionat pe urmatoarele directii principale:

- intocmirea de documentatie specifica activitatii (Fisa tehnica de prezentare, poster/panou publicitar cu prezentare succinta a tehnologiei);
- participarea la manifestari tehnico-stiintifice prin comunicarea si prezentarea de lucrari stiintifice;
- publicarea de articole stiintifice in reviste de specialitate;
- realizare CD-ROM cu rezultatele proiectului;
- realizarea unei pagini web cu rezultatele obtinute in cadrul proiectului.

Pe baza posterului si a fisei tehnice intocmite s-a prezentat tehnologia de fabricatie prin extrudare, control si analiza a materialelor biodegradabile din resurse regenerabile amidonoase, la diferite intalniri cu agenti economici interesati in dezvoltarea de produse bioplastice, precum si cu reprezentanti ai organismelor statului care construiesc politicile si strategiile specifice din domeniu.

In cadrul Simposionului organizat cu ocazia Targului AGRALIMEX 2013, in perioada 29 august - 01 septembrie 2013, la Alexandria, a fost prezentata, inclusiv sub forma de poster, lucrarea "Dezvoltarea de produse prietenoase mediului pentru agricultura din materiale biodegradabile, provenind din resurse regenerabile".

Rezultatele stiintifice obtinute in cadrul proiectului au fost prezentate in urmatoarele articole acceptate spre publicare:

1. *Influence of rotation speed during extrusion to the properties and morphology of biopolymers blend*, Autori: Gabriel Fodorean, Constantin Cota, Nicolae Cioica., ACTA TECHNICA NAPOCENSIS Series: Applied Mathematics and Mechanics.
2. *Influence of blending conditions on Morphology and resistance at impact of Ternary biopolymers blends of PLA/PBAT/PA*, Autori: Gabriel Fodorean, Nicolae Cioica, Central European Journal of Engineering

In scopul diseminarii informatiilor a fost realizat un CD-ROM care contine fisa tehnica, posterul de prezentare a tehnologiei, pagina web a proiectului.

REZULTATUL FINAL AL PROIECTULUI

- Tehnologie de fabricare si control a materialelor biodegradabile din resurse regenerabile

DATELE DE CONTACT ALE DIRECTORULUI DE PROIECT:

Dr.Ing, Cioica Nicolae - INMA BUCURESTI, Sucursala Cluj-Napoca
 Tel./Fax: 0264418162
 e-mail: ncioica@yahoo.com.