

Progam NUCLEU

Cod proiect: PN 16-24 02 02

Denumirea programului NUCLEU/acronim:

Cercetări privind fundamentarea tehnico-științifică și realizarea de tehnologii inovative și echipamente tehnice inteligente destinate agriculturii, silviculturii și industriei alimentare / TIASIA

Denumirea obiectivului:

2. Tehnologii, echipamente si eco materiale utilizate pentru producerea de bioresurse,

Denumirea proiectului:

Cercetari privind imbunatatirea proprietatilor mecanice ale materialelor biodegradabile utilizate in agricultura

Contractul Nr. 8N/09.03.2016, act adițional nr. 1 / 2016

Obiectivul proiectului:

Obiectivele proiectului constau in dezvoltarea tehnologiilor de fabricatie prin extrudare-laminare si control a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale, realizarea materialului compozit biodegradabil pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale si efectuarea de experimentari in vederea optimizarii si definitivarii solutiei de imbunatatire a proprietatilor mecanice a acestuia.

Etapile de derulare ale proiectului:

Faza 1/2016: *Studiu prospectiv privind metodele de productie si caracterizare a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale*

Faza 2/2016: *Elaborarea tehnologiilor de fabricatie prin extrudare-laminare si control a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale*

Faza 3/2016: *Realizare materiale compozite biodegradabile*

Faza 4/2017: *Experimentarea materialelor compozite biodegradabile. Demonstrare*

Faza 5/2017: *Optimizarea variantelor in vederea definitivarii solutiei. Diseminarea pe scară largă prin comunicarea si publicarea rezultatelor*

Rezumatul proiectului

Materialele compozite sintetice sunt sisteme fizice complexe alcatuite din mai multi compusi intre care se pot stabili legaturi chimice sau fizice, componentii pastrandu-si identitatea chimica. Unul dintre componentii joaca rolul de matrice gazda iar ceilalti componentii sunt locati in aceasta matrice, rolul lor fiind acela de a conferii proprietati fizice si chimice noi sistemului. Multe materiale compozite

se obțin pe baza unor componente de origine petroliera. O mare problemă o reprezintă reciclarea sau distrugerea acestor materiale compozite după utilizare, în condiții de neagresivitate a mediului și la costuri reduse.

Ca urmare a constientizării problemelor legate de poluarea mediului, înlocuirea materialelor compozite sintetice prin materiale compozite ecologice cu o matrice biodegradabilă și fibre naturale este considerată de o importanță fundamentală.

Utilizarea masivă a polimerilor biodegradabili cum ar fi policaprolactona (PCL) și acidul polilactic (PLA) ca și înlocuitori ai polimerilor sintetici este restricționată de costul lor relativ ridicat. O soluție alternativă viabilă este reprezentată de polimerii pe baza de amidon termoplastici datorită disponibilității materiei prime și pretului scăzut, chiar dacă aplicabilitatea lor este limitată de proprietățile mecanice slabe și rezistența scăzută la umiditate.

Proiectul își propune elaborarea tehnologiilor de fabricație prin extrudare-laminare și control al materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu inserție de fibre naturale, realizarea materialului compozit biodegradabil pe baza de amidon cu inserție de fibre naturale și efectuarea de experimentări în vederea optimizării și definitivării soluției de îmbunătățire a proprietăților mecanice a acestuia.

Cercetările derulate în cadrul proiectului au caracter inovativ ca urmare a faptului că, prin controlul unor fenomene la nivel nanostructural, va fi posibilă îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon autohton (cu un conținut de amiloza < 25%) prin inserție cu fibre naturale.

Rezultatele estimate:

- Studiu prospectiv privind metodele de producere și caracterizare a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu inserție de fibre naturale;
- Tehnologie de fabricație prin extrudare - laminare și control al materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu inserție de fibre naturale
- Placi din material compozit biodegradabil cu inserție de fibre naturale;
- Raport de experimentare privind caracterizarea fizico-mecanică a placilor din materiale biocompozite biodegradabile, cu inserție de fibre naturale;
- Lucrări științifice în reviste de specialitate, comunicări științifice, poster, fișă tehnică, pliant și pagină web.

REZULTATE OBTINUTE ÎN FAZA I:

1. Rezumatul fazei I: Studiu prospectiv privind metodele de producere și caracterizare a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu inserție de fibre naturale

Studiu prospectiv elaborat conține o analiză amplă referitoare la:

❖ *Materiale compozite – generalități, definiție, clasificare*

Industria materialelor compozite este în permanentă evoluție, pe plan mondial existând preocupări majore în realizarea de materiale compozite performante prin utilizarea de materiale performante și de tehnologii eficiente și nepoluante.

În figura 1 este prezentat consumul de materiale compozite în comparație cu consumul de produse naturale și metale .

Putem defini un material compozit ca fiind un amestec între două sau mai multe materiale diferite, care formează un nou material cu proprietăți îmbunătățite față de ale constituentilor luați separat.

Intr-un material compozit identitatea materialelor de pornire se mentine separata inasa materialul se comporta ca un tot unitar; fortele care actioneaza asupra materialului se transmit simultan in toata masa compozitului.

In general cea mai acceptata *clasificare* a materialelor compozite este cea care ia in considerare doua mari criterii: dupa matrice si dupa armatura. In functie de materialul care formeaza matricea se disting patru categorii de matrici, si anume: metalica, ceramica, carbonica si polimerica care la randul ei se subimparte in termorigida si termoplastica.

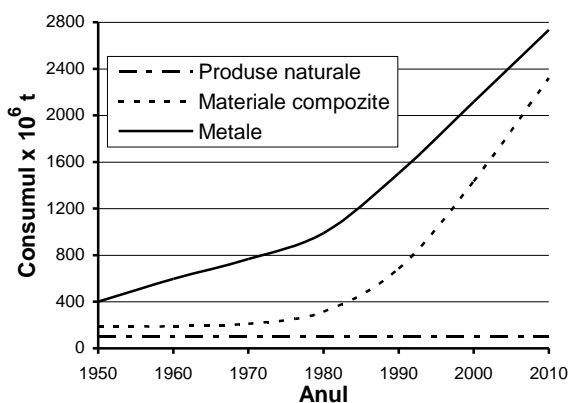


Fig.1. Consumul de materiale compozite pana in 2010

Dupa modul de armare avem: *prin adaos de fibre, prin adaos de particule si prin laminare (stratificare)*.

Categoria fibrelor se subimparte in functie de natura acestora – naturale, sintetice organice si sintetice anorganice; iar in functie de dimensiune avem cu fibre continui sau discontinui (lungi , scurte sau foarte scurte). Categoria particulelor pentru armare se imparte functie de dimensiuni in : microparticule si macroparticule, fiecare categorie putand fi subimpartita dupa natura particulelor:metalice sau nemetalice.

Materialele armate prin laminare se pot imparti in : stratificate, materiale fibroase si stratificate, bimetale, metale de protectie, sticla laminata (securitul).

Datorită caracteristicilor lor deosebite, materialele compozite, in general, au numeroase aplicații în diverse domenii si contribuie la cresterea generala a productiei de polimeri in lume. O mare problema o reprezinta reciclarea sau distrugerea acestor materiale compozite dupa utilizare, in conditii de neagresivitate a mediului si la costuri reduse.

Ca urmare a constientizarii problemelor legate de poluarea mediului, inlocuirea materialelor compozite sintetice prin materiale compozite ecologice cu o matrice biodegradabilă si fibre naturale este considerata de o importantă fundamentală.

La baza dezvoltarii noilor generatii de materiale compozite polimerice trebuie sa stea utilizarea resurselor regenerabile precum si analiza ciclului de viata a produsului, care ia in calcul atat consumurile de materii prime naturale si de energie cat si emisiile de gaze cu efect de sera, ecotoxicitate, reciclabilitate, biodegradabilitate etc.

O solutie alternativa viabila este reprezentata de polimerii pe baza de amidon termoplastici datorită disponibilității materiei prime si pretului scăzut, chiar daca aplicabilitatea lor este limitata de proprietățile mecanice slabe si rezistenta scazuta la umiditate.

❖ *Materialelor compozite biodegradabile - modalitati de inducere a biodegradabilitatii*

Pentru realizarea materialelor polimerice biodegradabile au fost identificate patru căi:

- *utilizarea polimerilor sintetici ieftini*, produși pe scară largă, cărora să li se adauga *componente biodegradabile* sau *fotooxidabile*;
- *schimbarea structurii chimice* a polimerilor prin introducerea de grupe hidrolizabile sau oxidabile în lantul polimeric;

- utilizarea biopolimerilor sau a derivaților lor;
- sinteză a unor structuri noi, hidrolizabile de tipul poliesterilor, polianhidridelor sau policarbonaților.

❖ *Metode de producere a materialului compozit cu insertie de fibre naturale*

In general tehnologiile de fabricatie ale materialelor compozite implica utilaje si procese pentru obtinerea matricei polimerice, pregatirea componentelor de armare, impregnarea sau tratarea fibrelor, taierea fibrelor, realizarea armaturii (pot fi diferite forme: retea, tesatura, impletitura, etc) realizarea compozitelor propriu-zise prin injectie, extrudare, presare-matritare, sau alte procedee.

In principiu pentru fiecare tip de material compozit polimeric si pentru fiecare reper este necesara o tehnologie distincta cu operatii si utilaje specifice.

Obtinerea materialelor compozite armate cu fibre se realizeaza, in principal, prin doua metode si anume:

a) extrudarea coaxiala pentru inglobarea fibrelor de armare in compoundinguri de polimeri termoplasici- se aplica mai ales in cazul armarii cu fibre lungi si are avantajul ca este un procedeu simplu de realizat si fibrele incluse au lungimea granulelor.

b) Compoundarea in stare de curgere vascoasa -se poate realiza in malaxoare inchise sau in extrudare.

Compoundarea in malaxoare inchise este recomandata mai ales la utilizarea fibrelor scurte pentru armare. Pentru compoundarea in extrudare a amestecurilor de polimeri cu fibre de armare se pot folosi extrudare cu un melc sau cu doi melci.

In figura 2 este prezentata schema de principiu a unei instalatii de compoundare-granulare a amestecurilor pe baza de polimeri termoplastici cu fibre de armare si/ sau materiale de umplutura.

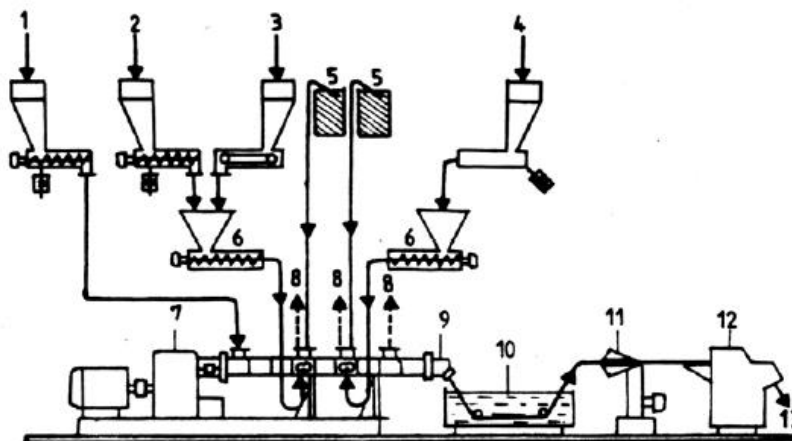


Fig.2. Schema tehnologica de principiu a instalatiei de compoundare-granulare amestecurilor pe baza de polimeri termoplastici cu fibre de armare si materiale de umplutura

1-alimentare amestec polimer+aditivi; 2-alimentare material de umplutura; 3-4-alimentare fibre scurte; 5- bobina cu fire roving; 6-dozator cu doi melci pentru fibre scurte(daca alimentarea nu poate fi facut prin cadere libre la 3-4); 7-extruder; 8 –stuturi de degazare; 9-matrita; 10-baie de racire; 11-dispozitiv de tragere; 12-dispozitiv de granulare; 13-granule

Utilizarea alimentarii cu materialul de armare printr-un stut situat la o anumita distanta de palnia de alimentare are avantajul ca reduce gradul de distrugere a fibrelor in procesul de compoundare si asigura o distributie mai buna a fibrelor in topitura de polimer.

Pentru realizarea placilor din material compozit, dupa extrudarea materialului urmeaza procesul de laminare.

La procesarea si prelucrarea materialelor compozite biodegradabile se folosesc aceleasi echipamente tehnice folosite si la procesarea materialelor compozite sintetice. În Europa, firma *Dr. COLLIN* din Germania realizează o gamă diversificată de echipamente, utilizate pentru prelucrarea polimerilor, inclusiv a compozitelor biodegradabile

❖ *Metode de caracterizare a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale*

Metode generale de caracterizare a materiilor prime utilizate

Metodele generale de caracterizare a amidonului sunt:

Măsurarea masei moleculare prin metode fizice (metoda presiunii osmotice, a vascozitatii solutiilor, ultracentrifugarii) si metode chimice (m.grupelor marginale si a metilarii).

Vâscozitatea amidonului – este o masura a frecarii interne care apare între straturile de amidon în curgere. Se realizeaza cu vascozimetre care pot fi: capilare, empirice sau rotative.

Procesul de gelatinizare se studiază utilizând: analiza calorimetrica si metodele spectroscopiei de masa.

Principalele metode fizice și chimice, potențial aplicabile pentru caracterizarea amidonului termoplastic, sunt:

- *analiza termică instrumentalizata*: analiza termică diferențială (DTA), analiza calorimetrică diferențială (DSC), analiza termogravimetrică (TG) sau (TGA), analiza termogravimetrică derivativă (DTG), analiza dilatometrică (DIL);

- *metode microscopice*: microscopia optică în lumină naturală și polarizată, microscopia electronică de baleiaj, SEM, Microscopia electronică de transmisie, TEM, microscopia de forță atomică (AFM).

Metode generale de caracterizare a materialelor compozite biodegradabile cu insertie de fibre naturale

- Controlul produsului final din punct de vedere al structurii, legaturilor chimice și fizice si dinamicii, la nivel molecular se poate realiza prin diverse metode de investigații: investigatii UV-Vis, investigatii Raman, microscopie cu infrarosu IR, investigarea prin difracție de raze X, investigatii prin microscopie optica si SEM, investigatii reologice, incercari mecanice la tractiune, Iicercari de rezistență la impact (rezilientă), incercari de duritate si control dimensional (masurarea, cu aparate de masura si control specifice, a caracteristicilor lungime, latime, grosime.)

2. Rezultate, stadiul realizarii obiectivului fazei, concluzii si propuneri pentru continuarea proiectului

Stadiul de implementare a proiectului este în conformitate cu calendarul activităților prevăzut în propunerea de proiect anexa nr. I/2 la contractul nr. 8N / 09.03.2016, astfel încât realizarea fazei nr. 1. nu a necesitat modificări, activitățile realizate sunt aceleași cu cele planificate, atingându-se în totalitate obiectivele propuse.

Gradul de îndeplinire al obiectivului fazei nr. 1. este de 100 % deoarece:

- Țintele planificate ale fazei sunt realizate integral concretizându-se prin realizarea studiului prospectiv și a temei de proiectare;

- Indicatorul asociat pentru monitorizare și evaluare realizat este aceleași cu cel planificat (studiu prospectiv), în plus a fost depusă o ofertă de proiect „Proiect de cercetare comun privind elaborarea procesului tehnologic si instalatiei pentru valorificarea superioara a semintelor de soia in hrana animalelor”, ID: PN-III-P3-3.1-PM-RO-MD-2016-0011, în cadrul competiției Cooperare bilaterală România-Moldova din cadrul Programului 3 –Cooperare europeană și internațională Subprogramul 3.1–Bilateral/multilateral, Proiecte de mobilități.

Având în vedere cele prezentate, INMA București propune trecerea la următoarele faze de realizare prevăzute în propunerea de proiect și a schemei de realizare, respectiv: *Elaborarea tehnologiilor de fabricatie prin extrudare- laminare si control a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale; Realizare materiale compozite biodegradabile; Experimentarea materialelor compozite biodegradabile . Demonstrare; Optimizarea variantelor in vederea definitivarii solutiei. Diseminarea pe scară largă prin comunicarea si publicarea rezultatelor.*

REZULTATE OBTINUTE IN FAZA II:

1. Rezumatul fazei II: Elaborarea tehnologiilor de fabricatie prin extrudare-laminare si control a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale

❖ *Elaborarea tehnologiei de fabricatie prin extrudare- laminare a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale*

Pentru realizarea prin extrudare-laminare a placilor din material compozit biodegradabil din resurse regenerabile este necesara utilizarea unor rețete de fabricație si a unui procedeu tehnologic care sa permita formarea unei structuri care sa asigure prelucrabilitatea retetei si calitatea ceruta produsului finit.

Procesul tehnologic care va fi utilizat pe parcursul experimentarilor în vederea realizarii profilului laminat din resursele regenerabile care compun reteta, se va realiza pe o instalatie a carei componenta este prezentata in figura 3.

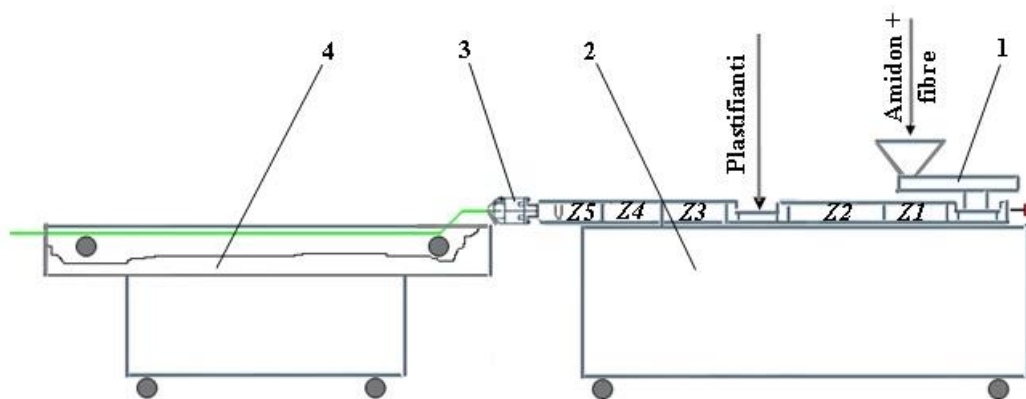


Fig. 3. - Instalatie de extrudare-laminare-racire

Elementele principale ale instalatie sunt: Dozatorul 1, Extruderul 2, Matrita de latire 3 si Baia de racire 4.

Procesul tehnologic de extrudare va cuprinde urmatoarele etape:

Alimentarea extruderului cu materii prime in proportiile prevazute in rețete. Alimentarea se va face in mod continuu, orice intrerupere a alimentării conducând la variații ale debitului și proprietatilor produsului finit. Cu ajutorul Dozatorului 1 se va realiza alimentarea amestecului de amidon si fibre naturale in palnia extruderului, iar cu ajutorul unor pompe dozatoare se va realiza dozarea plastifiantilor prin deschiderea din zona Z2 a extruderului.

Extrudarea: materialele pulverulente (amestecul de amidon si fibre naturale) dozate prin palnia de alimentare si plastifiantii dozati de pompele dozatoare sunt preluate de cei doi melci corotativi care le transporta inspre matrita. Datorita incalzirii si forfecarii are loc fluidizarea compozitiei. Pe de alta parte, datorita rotatiei melcilor, in zona Z5 are loc o crestere a presiunii spre matrita. Temperatura cilindrilor este presetata si mentinuta la valorile stabilite de sistemul de incalzire si racire a cilindrilor. Turatia melcilor este variabila, permitand reglarea timpului de trecere a materialului prin extruder.

Laminarea: topitura de material livrata de cei doi melci trece prin matrita de latire 3. Prin reglarea corespunzatoare a fantei matritei se obtin dimensiunile dorite ale sectiuni laminatului. Zona matritei de latire este monitorizata cu ajutorul a doi senzori care sunt in contact direct cu materialul care se proceseaza si care masoara temperatura si presiunea acestuia.

Racirea laminatului in vederea colectarii si debitarii acestuia la lungimea dorita este asigurata de baia de racire 4.

Temperaturile folosite la extrudare si laminare se vor alege in functie de caracteristicile termofizice (temperatura de tranzitie vitroasa si temperatura de topire) ale amestecurilor procesate.

❖ *Elaborarea tehnologiei de control a materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale*

Factori care influenteaza proprietatile materialului biocompozit

Proprietatile unui material biocompozit sunt dictate de proprietatile intrinseci ale constituentilor. Imbunatatirea proprietatilor materialului compozit biodegradabil prin adaosul de fibre naturale este guvernata mai ales de arhitectura fibrelor, interfata fibra-matrice, umiditatea fibrelor.

Arhitectura fibrelor se refera la: geometria fibrei, orientarea fibrelor, fractia volumica a fibrelor si modul de aranjare a fibrelor.

Interfata fibra-matrice influenteaza capacitatea de transfer a sarcinilor externe spre armatura si capacitatea materialului de a rezista la propagarea fisurilor.

Continutul de umiditate influenteaza performantele biologice ale biocompozitului –degradarea biocompozitului si afecteaza in mod negativ proprietatile mecanice ale biocompozitului.

Tehnologie de control a materiilor prime utilizate la realizarea materialului compozit biodegradabil

In cadrul ***tehnologiei de control a materiei prime de baza-amidonul***, care intra in componenta retetei se vor determina urmatoarele caracteristici: caracteristici structurale: dimensiunea granulelor, forma granulelor, repartitia granulometrica; caracteristici fizice: densitatea in vrac; caracteristici chimice: continutul de amilopectina, continutul de amiloza; parametrii gelatinizarii: temperatura de gelatinizare, caldura de gelatinizare.

Controlul structural al pulberii de amidon se va face prin identificarea structurii granulelor de amidon folosind microscopia optica sau microscopia de scanare cu electroni (SEM).

Determinarile SEM vor fi efectuate pe filme de pulbere (pudra) sau pe pastile din amidon.

Din imaginile SEM pe filme de pulbere sau pe pastile se vor putea evidentia separarea dintre granulele de amidon individuale, si se va determina de asemenea dimensiunea medie a microparticulelor de amidon. Toate experimentele SEM se vor realiza la temperatura mediului ambiant din laborator.

Analiza si controlul caracteristicilor chimice: determinarea cantitatii de amiloza si amilopectina se va face urmand etapele procesului de fractionare a amidonului.

Pentru controlul parametrilor gelatinizarii (temperatura si caldura de gelatinizare) se va folosi calorimetria cu scanare diferentiala (DSC).

In cadrul ***tehnologiei de control a materialului de ranforsare- fibrele naturale*** de miscanthus care intra in componenta retetei, se vor determina urmatoarele caracteristici: geometria fibrelor, structura si continutul de umiditate.

Controlul geometriei si structurii fibrelor de miscanthus utilizate la ranforsare se va face folosind microscopia electronica de baleiaj (SEM). Pentru realizarea investigatiilor cu SEM, fibrele vor fi acoperite corespunzator pentru a asigura conductivitatea necesara. Imaginile obtinute vor fi procesate cu soft-ul corespunzator pentru a măsura sectiunea transversala a fibrei si lungimea ei, evidentindu-se si microstructura acesteia.

Controlul continutului de umiditate a fibrelor se va determina facand diferenta dintre masa initiala a esantionului de fibre si masa dupa uscare.

Tehnologie de control a materialului compozit biodegradabil pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale

In figura 4 este prezentata schematic tehnologia de control atat a materiilor prime –amidonul si fibrele naturale, cat si a produsului finit-material compozit pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale.

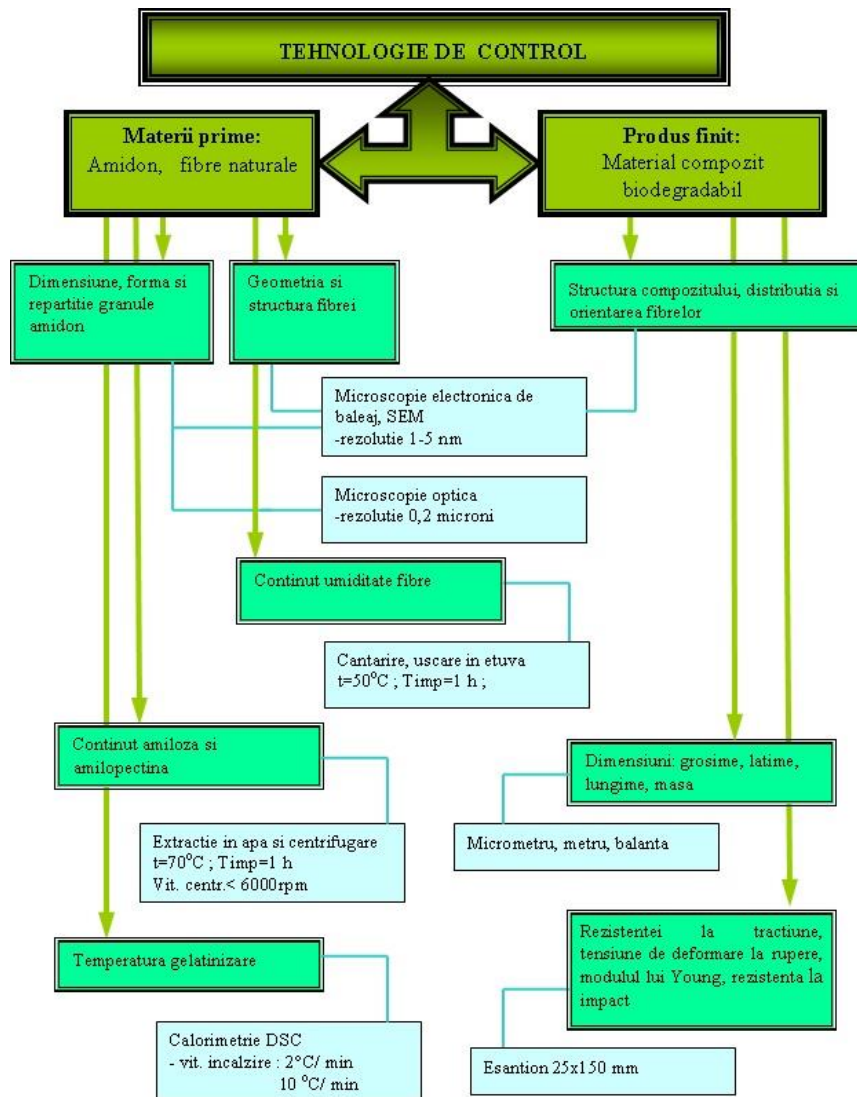


Fig.4. Schema tehnologiei de control

Tehnologia de analiza si control a produsului finit va urmări trei directii:

a) *Controlul dimensional* al produsului finit se va realiza prin masurarea cu aparate de masura si control specifice, a caracteristicilor: grosime, lungime, latime si masa placii obtinute. Masurarea grosimii se va face in cinci zone diferite, alese aleator, calculandu-se valoarea medie a grosimii.

b) *Controlul si analiza proprietatilor mecanice* ale placilor obtinute din material compozit.

Prin incercari mecanice la tractiune, comparativ intre matricea biopolimerica pe baza de amidon nativ si materialul compozit cu insertie de fibre naturale, se va stabili influenta parametrilor tehnologici de realizare a biocompozitului si a continutului de fibre, asupra rezistentei la tractiune, rezistentei la incovoiere si a rezistentei la impact a probelor obtinute. Incercările la tractiune se vor realiza, cu un echipament Instron 3366.

Echipamentul folosit pentru determinarea rezistențelor echivalente la impact este CEAST 9050 Impact Pendulum.

c) *Analiza structurala*

Investigatiile de microscopie SEM vor fi facute direct pe esantioane din placa obtinuta, si vor urmări modificarile structurale, distributia fibrelor in matrice, orientarea acestora si „ruperea” fibrelor ca si indicator al gradului de aderare dintre fibre si matrice. Toate experimentele SEM se vor realiza la temperatura mediului ambiant din laborator.

2. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului

Stadiul de implementare a proiectului este în conformitate cu calendarul activităților prevăzut în propunerea de proiect anexa nr. I/2 la contractul nr. 8N / 09.03.2016, astfel încât realizarea fazei nr. 2. nu a necesitat modificări, activitățile realizate sunt aceleași cu cele planificate, atingându-se în totalitate obiectivele propuse.

Gradul de îndeplinire al obiectivului fazei nr. 2. este de 100 % deoarece:

- Țintele planificate ale fazei sunt realizate integral concretizându-se prin realizarea **tehnologiilor de fabricație și control**;

- Indicatorul asociat pentru monitorizare și evaluare realizat este același cu cel planificat (tehnologii de fabricație și control), în plus a fost depusă o ofertă de proiect „Proiect de cercetare comun privind elaborarea procesului tehnologic și instalatiei pentru valorificarea superioară a semintelor de soia în hrana animalelor”, ID: PN-III-P3-3.1-PM-RO-MD-2016-0011, în cadrul competiției Cooperare bilaterală România-Moldova din cadrul Programului 3 –Cooperare europeană și internațională Subprogramul 3.1–Bilateral/multilateral, Proiecte de mobilități.

Având în vedere cele prezentate, INMA București propune trecerea la următoarele faze de realizare prevăzute în propunerea de proiect și a schemei de realizare, respectiv: *Realizare materiale compozite biodegradabile; Experimentarea materialelor compozite biodegradabile . Demonstrare; Optimizarea variantelor în vederea definitivării soluției. Diseminarea pe scară largă prin comunicarea și publicarea rezultatelor.*

REZULTATE OBTINUTE ÎN FAZA III:

1. Rezumatul fazei III: Realizarea materialului compozit biodegradabil

Descrierea instalatiei de lucru

Componenta instalatiei pentru realizarea materialului compozit este prezentată în Fig.1.

Elementele principale ale instalatie sunt: Pompa peristaltică 1, Dozatorul de materiale granulare 2, Dozatorul de materiale pulverulente 3, Extruderul 4, Adaptorul 5, Matrita de latire 6 și Baia de racire 7.

Pompa peristaltică tip SP 311/6, fabricație VELP Scientifica, pentru dozare lichide poate realiza debite cuprinse între 6 și 35 ml/min.

Dozatorul de materiale granulare, este un dozator volumetric, cu disc, destinat alimentării materialelor cu granulatia de max. 5 mm, cu posibilitatea de reglare continuă a debitului între 0,5 și 1,1 kg/h.

Dozatorul de materiale pulverulente, este un dozator volumetric, cu snec dublu, destinat alimentării materialelor cu granulatii cuprinse între 2,0 și 40 microni, la o umiditate de max. 15%, cu posibilitatea de reglare continuă a debitului între 0,3 și 10 kg/h.

Extruderul este de tip „ZK 25”, fabricație Collin, cu doi melci modulari corotativi, cu 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 și are 5 zone (Z1-Z5) demontabile și interschimbabile una față de alta, fiecare zonă având încălzire și răcire independentă. Partea cilindrului care formează zona Z2 are un orificiu pentru dozarea componentelor lichide (plastifianti).



Fig. 1 Instalatia de extrudare si formare-ansamblu

Adaptorul care face legatura intre extruder si matrita de latire, este prevazut cu o rezistenta de incalzire de 400 W. Zona adaptorului este monitorizata cu ajutorul a doi senzori, in contact direct cu materialul care se proceseaza si care masoara temperatura si presiunea acestuia.

Matrita de latire cu latimea fantei de 150 mm si deschiderea reglabila a acesteia intre 0,3 si 1,3 mm. Matrita este prevazuta cu sistem propriu de incalzire cu puterea instalata de 5 kW si trei senzori de temperatura.

Baia de racire asigura scaderea temperaturii produsului in vederea colectarii si debitarii acestuia la lungimea dorita.

Parametrii procesului tehnologic

Reteta de fabricatie a avut in componenta amidon, Ecoflex, glicerina si fibre de Mischantus.

Amidonul utilizat a fost amidon de porumb fabricat la SC ROQUETTE SA Calafat, avand o umiditate raportată la substanta uscata de 12,01 % si densitatea de 0,561 g/cm³.

Ecoflex F Blend C 1200 este denumirea comerciala a produsului PBAT poly(butylene adipate-co-terephthalate), fabricat de firma BASF Germania. Acest polimer sintetic este biodegradabil cu densitatea de 1,25 g/cm³ si temperatura de topire de 110-120 oC. Deoarece PBAT este un material cu caracter hidrofob, a fost introdus in reteta pentru a compensa caracterul hidrofil al materialelor realizate doar din amidon.

Glicerina a avut o concentratie de 99,5 % si o densitate de 1,262 g/cm³ si a fost aprovizionata de la SC Nordic Invest SRL Cluj-Napoca .

Fibrele naturale utilizate au fost fibre scurte de Mischantus.

Retetele utilizate sunt prezentate in tabelul 1.

Tabel 1

Reteta	Amidon [%]	Fibre Mischantus [%]	PBAT [%]	Glicerina raportat la amidon [%]
R1	69	-	31	30
R2	66,5	2,5	31	30
R3	64	5	31	30

Amidonul a fost amestecat in prealabil cu o cantitate de fibre de Mischantus, conform retetei, si a fost alimentat cu dozatorul 3, cu un debit de 1,8 kg/h. PBAT ul a fost alimentat cu dozatorul 2, cu un debit de 0,810 kg/h. Glicerina a fost alimentata cu pompa peristaltica 1 cu un debit de 9 ml/min.

Pregătirea instalatiei. Pentru realizarea placii de material compozit fanta matritei de latire a fost reglata la 1,3 mm.

Regimul de lucru. Temperaturile in cele 5 zone ale extruderului (Z1-Z5), in zona adaptorului Z7, si in zona matritei de latire (Z8, Z9, Z10) precum si turatia melcilor extruderului au fost introduse utilizand posibilitatile oferite de interfata panoului de comanda si sunt prezentate in tabelul 2.

Turatia extruderului a fost aleasa in functie de debitul de amestec pulverulent (amidon si fibre) si PBAT alimentat de dozatoare.

Tabel 2

Temperaturi [°C]									Turatia [rot/min]
Zona	Zona	Zona	Zona	Zona	Zona	Zona	Zona	Zona	
Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z7	Z8	Z9	Z10	80
50	120	120	130	130	130	130	130	130	

Dupa ce s-au atins temperaturile de lucru stabilite pentru experimentari s-a lasat sa treaca un timp de 30 min pana la alimentarea echipamentului cu material, recomandat de producatorul extruderului, pentru ca aceasta sa poata intra in temperatura de regim.

Realizarea materialului compozit-lot de test

Amestecul de amidonul cu fibre si granulele de PBAT au fost introduse cu cele doua dozatoare, concomitent, prin palnia de alimentare a extruderului fiind preluate de cei doi melci corotativi care ii transporta de-a lungul extruderului.

Plastifiantul pentru amidon (glicerina) s-a introdus in extruder cu ajutorul pompei dozatoare prin stutul aflat la o distanta de 170 mm de la axa palniei de alimentare.

Dupa atingerea si stabilizarea temperaturilor pe fiecare zona, pornirea instalatiei si atingerea turatiilor de lucru ale extruderului, s-au pornit simultan dozatorul 3, dozatorul 2 si pompa peristaltica 1, asigurand astfel alimentarea cu amestecul de amidon cu fibre, PBAT si plastifiant a instalatiei.

In Fig. 2 este prezentata o imagine din timpul realizarii lotului de test pentru materialul compozit iar in Fig. 3 este prezentat cate un esantion din lotul de test realizat cu diferite concentratii de fibre.

S-a urmarit continuu amperajul motorului pentru a observa daca exista fluctuatii sau depasiri ale curentului maxim absorbit si daca este nevoie de ajustari ale debitelor la alimentare.



Fig. 2 Instalatia de extrudare si formare a materialului compozit-in lucru

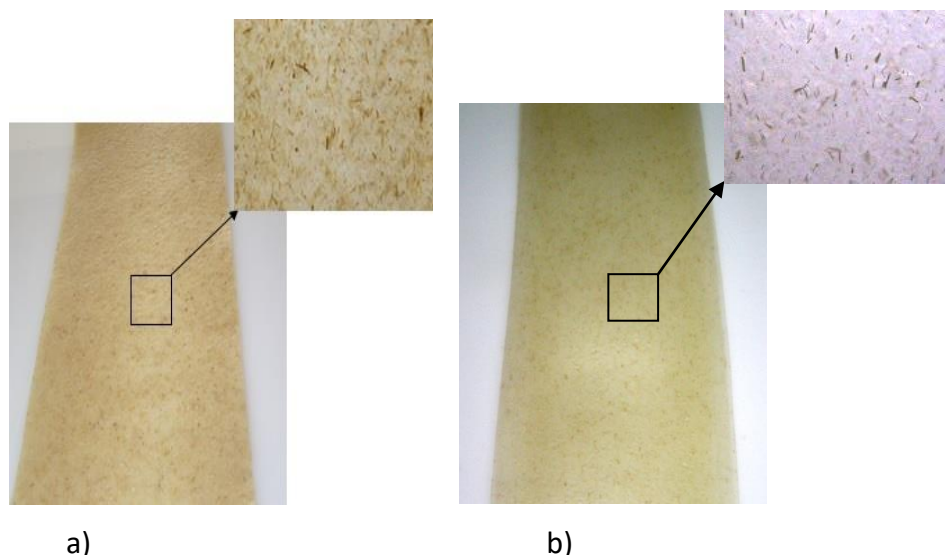


Fig. 3 Materialul compozit pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale realizat (a)-5% fibre; (b)-2,5% fibre

2. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului

Stadiul de implementare a proiectului este în conformitate cu calendarul activităților prevăzut în propunerea de proiect anexa nr. I/2 la contractul nr. 8N / 09.03.2016, astfel încât realizarea fazei nr. 3. nu a necesitat modificări, activitățile realizate sunt aceleași cu cele planificate, atingându-se în totalitate obiectivele propuse.

Gradul de îndeplinire al obiectivului fazei nr. 3. este de 100 % deoarece:

- Țintele planificate ale fazei sunt realizate integral concretizându-se prin realizarea **lotului de test** pentru materiale compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale;
- Indicatorul asociat pentru monitorizare și evaluare realizat este același cu cel planificat (lot de test).

Având în vedere cele prezentate, INMA București propune trecerea la următoarele faze de realizare prevăzute în propunerea de proiect și a schemei de realizare, respectiv: *Experimentarea materialelor compozite biodegradabile . Demonstrare; Optimizarea variantelor în vederea definitivării soluției. Diseminarea pe scară largă prin comunicarea și publicarea rezultatelor.*

REZULTATE OBTINUTE ÎN FAZA IV:

1. Rezumatul fazei IV: Experimentarea materialelor compozite biodegradabile. Demonstrare

❖ EXPERIMENTAREA MATERIALULUI COMPOZIT BIODEGRADABIL

Controlul materiilor prime utilizate la realizarea materialului compozit biodegradabil

Controlul structural al materiilor prime s-a realizat la temperatura mediului ambiant, cu un microscop electronic de baleiaj SEM de tip JEOL JSM 5600LV cu o rezoluție de 3,5 nm (35

Angstromi), cu electroni secundari. Probele au fost metalizate cu aur, utilizand o instalatie Sputter Coater Desk V.

Pentru controlul structural al pulberii de amidon proba a fost pregatita sub forma de film de amidon, prin depunerea pudrei de amidon in strat uniform pe banda adeziva cu substrat de carbon.

Din imaginea SEM –figura 1 se observa granule de amidon individuale cu forme variate, sferice si poligonale, cu suprafete relativ netede.

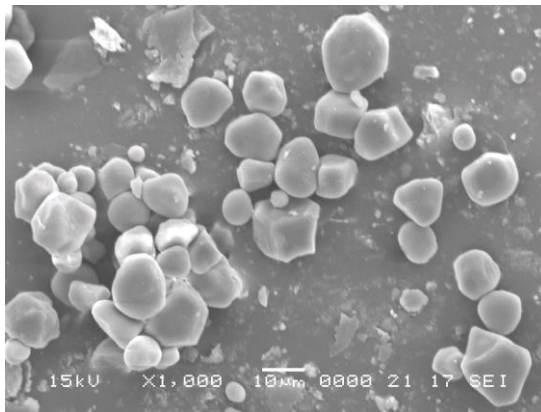


Fig.1. Granule de amidon (SEM), mărire de 1000x

Pentru *determinarea cantitatii de amiloza* s-a utilizat hidratarea, centrifugarea, concentrarea in vid si precipitarea cu metanol obtinandu-se 2,14 gr amiloza ceea ce corespunde la un continut de 21% amiloza si 79% amilopectina.

Pentru *controlul temperaturii gelatinizarii* masuratorile au fost facute cu ajutorul unui calorimetru cu scanare diferentiala DSC cu doua viteze de incalzire: 2°C/ min. si 10 oC/ min. pentru intervalul de temperatura de la temperatura camerei (cca 25°C) la temperaturi inalte de 300°C, in atmosfera de azot, la presiune constanta, utilizand celule de aluminiu standard inchise

Controlul geometriei si structurii fibrelor de Miscanthus: in figura 2. se observa ca fibrele utilizate pentru armarea materialului compozit au o sectiune aplatizata, lamelara iar suprafata fibrelor prezinta asperitati.

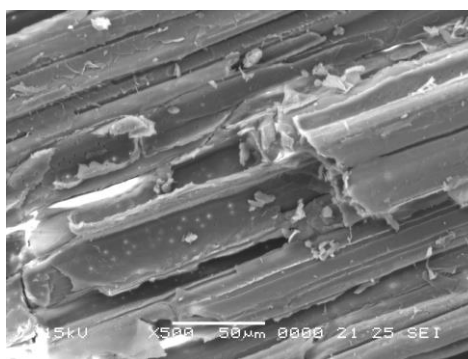


Fig.2. Fibre de Miscanthus (SEM), mărire de 500x

Controlul continutului de umiditate al fibrelor: un esantion de 10 gr. din masa de fibre care a fost cantarit cu balanta de precizie Partner, a fost uscat in etuva in reprize de cate 1/2 ora, la temperatura de 50 oC pana la obtinerea a 3 valori consecutive egale, continuand in mod similar, cu temperatura de 80 oC pana la obtinerea a 3 valori consecutive egale. Diferenta dintre masa initiala a esantionului si masa finala (dupa uscare) reprezinta continutul de umiditate al fibrelor (0,42 gr.). Fibrele de Miscanthus utilizate au un continut de umiditate de 4,2%

Controlul produsului finit - materialul compozit biodegradabil pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale

Analiza structurala a materialului compozit realizat s-a facut in aceleasi conditii si cu acelasi echipament ca si pentru materiile prime. Din figurile 3 si 4 se observa modificarile structurale in cazul produsului obtinut, fiind pus in evidenta un aspect neomogen, de suprafata cu rugozitati. In figura 4 se observa structura compozitului in sectiune transversala (zona de ruptura in urma solicitarii de tractiune): este evidentiat aspectul destul de omogen al matricii pe baza de amidon si PBAT si buna aderare a fibrei la matrice.

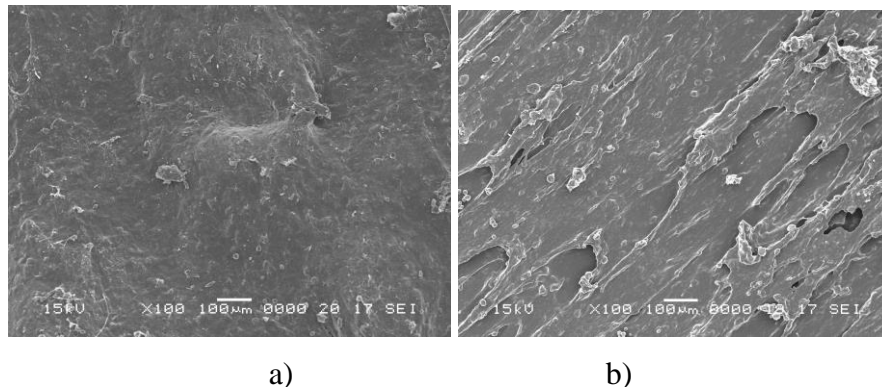


Fig.3. Materialul compozit obtinut (SEM) –vedere: a) cu 5% fibre de Miscanthus; b) cu 10% fibre de Miscanthus

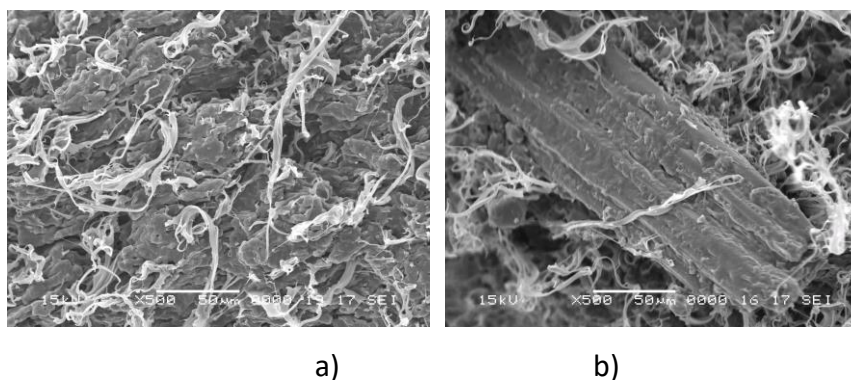


Fig.4. Imagini SEM – material compozit –zona de ruptura: a) cu 0% fibre de Miscanthus; b) cu 5% fibre de Miscanthus

Controlul dimensional pentru produsul finit, s-a realizat pe un esantion de 1 m lungime, astfel:

- masurarea grosimii materialului: cu micrometru 0-25mm, in 5 zone diferite alese aleator, la o distanta de 20 cm intre zone ; valoarea medie obtinuta a fost de 3,05 mm
- masurarea latimii materialului: cu metru, in cinci zone diferite alese aleator, la o distanta de 20 cm intre zone; valoarea medie obtinuta a fost de 307,8 mm
- aspectul produsului obtinut: placa, uniforma, cu asperitati
- culoarea este influentata de continutul de fibre: –de la incolor pana la maro inchis.

Controlul proprietatilor mecanice ale placilor obtinute din material compozit.

Prin incercari mecanice la tractiune, comparativ intre materialul compozit cu insertie de fibre naturale in diferite cantitati, s-a studiat influenta continutului de fibre, asupra rezistentei la tractiune a probelor obtinute. Incercările la tractiune s-au realizat, cu un echipament Instron 3366 (figura 5), cu celula de forta de 10 kN, conform ISO 3167:2014, care permite ridicarea curbelor caracteristice la tractiune. Esantioanele au fost taiate manual in forma dreptunghiulara 20x150mm, iar masuratorile au fost repetate de 3 ori pentru a stabili valoarea medie a rezistentei la tractiune, a alungiri la rupere si a modului lui Young. Din datele obtinute a rezultat ca o data cu cresterea continutului de fibre din probe cresc si valorile corespunzatoare rezistentei la tractiune si modulului lui Young , si scade valoarea alungirii specifice. Probele cu un continut de fibra de 15, respectiv 20% au o rezistenta la tractiune de

20,85 respectiv 21,45 MPa, o alungire specifica de 3,02% respectiv 3,12% si un modul de elasticitate de 2,478 GPa, respectiv 2,596 Gpa.



Fig.5. Masina de incercat la tractiune-compresiune INSTRON-3366- aspect din timpul incercarilor

❖ DEMONSTRARE

In scopul demonstrarii si prezentarii impactului si avantajelor pe care le prezinta realizarea si utilizarea materialelor compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale realizate prin tehnologia de fabricatie si control dezvoltata in cadrul proiectului au fost invitati la sediul INMA - Sucursala Cluj-Napoca factori interesati in aplicarea rezultatelor proiectului.

Au fost prezentate pe larg tehnologia de fabricare si control a acestor tipuri de materiale compozite biodegradabile, materiile prime folosite, reteta de fabricatie, componenta si parametrii instalatiei utilizate pe parcursul experimentarilor, regimul de lucru la extrudare si laminare, precum si rezultatele obtinute, materializate prin caracteristicile de structura si rezistenta ale produsului finit realizat.

Discutiile care au urmat prezentarii au scos in evidenta faptul ca rezultatele obtinute confirma posibilitatea realizarii prin aceasta tehnologie a materialelor compozite biodegradabile, utilizand ca materie prima de baza amidonul si fibrele naturale.

2. Rezultate, stadiul realizarii obiectivului fazei, concluzii si propuneri pentru continuarea proiectului

Stadiul de implementare a proiectului este în conformitate cu calendarul activităților prevăzut în propunerea de proiect anexa nr. I/2 la contractul nr. 8N / 09.03.2016, astfel încât realizarea fazei nr. 4. nu a necesitat modificări, activitățile realizate sunt aceleași cu cele planificate, atingându-se în totalitate obiectivele propuse.

Gradul de îndeplinire al obiectivului fazei nr. 4. este de 100 % deoarece:

- Țintele planificate ale fazei sunt realizate integral concretizându-se prin realizarea **raportului de experimentare** pentru materiale compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale si a **raportului de demonstrare**;

- Indicatorul asociat pentru monitorizare și evaluare realizat este același cu cel planificat (raport experimentare si raport demonstrare).

Având în vedere cele prezentate, INMA București propune trecerea la următoarea fază de realizare prevăzută în propunerea de proiect și în schema de realizare, respectiv: *Optimizarea variantelor în vederea definitivării soluției. Diseminarea pe scară largă prin comunicarea și publicarea rezultatelor*

REZULTATE OBTINUTE ÎN FAZA V:

1. Rezumatul fazei V: Optimizarea variantelor în vederea definitivării soluției. Diseminarea pe scară largă prin comunicarea și publicarea rezultatelor

❖ OPTIMIZAREA VARIANTELOR ÎN VEDEREA DEFINITIVĂRII SOLUȚIEI

Pe baza rezultatelor obținute la experimentările de realizare și caracterizare, s-au optimizat variantele și s-a definitivat tehnologia de fabricație prin extrudare-laminare și tehnologia de control a materialului compozit.

Definitivarea tehnologiei de fabricație

Experimentările efectuate la faza anterioară au arătat că se pot realiza materiale biodegradabile cu proprietăți mecanice îmbunătățite pentru agricultură utilizând o rețetă de fabricație și un procedeu tehnologic care cuprinde extrudarea și laminarea amestecului.

Reteta de fabricație utilizată va conține amidon, PBAT, fibre de Miscanthus, bicarbonat de sodiu și glicerina sau alți plastifianți care contribuie la îmbunătățirea prelucrabilității celorlalți componenți ai amestecului.

Având în vedere rezultatele obținute la experimentări, proporția componentelor în rețetă va fi următoarea (Tab.1):

Tab.1

Amidon (%Am.+PBAT)	PBAT (%Am.+PBAT)	Fibra (%Am.+PBAT)	Glicerina (%Am.+PBAT)	Bicarb. Sodiu (%Am.)
83	17	20	30	0,2

Procesul tehnologic care va fi utilizat în vederea realizării de materiale biodegradabile cu proprietăți mecanice îmbunătățite pentru agricultură, se va desfășura conform diagramei de lucru din fig.1.

Realizarea materialelor biodegradabile se va face pe instalația prezentată în Fig.2 și va cuprinde următoarele etape:

Dozarea componentelor: Se alimentează extruderul cu materii prime în proporțiile stabilite prin rețetă. Amidonul și fibra se amestecă în prealabil.

Plastifiantul se alimentează cu o pompă dozatoare peristaltică.

Alimentarea componentelor se va face în mod continuu, orice întrerupere a alimentării conducând la variații ale debitului și proprietăților produsului finit.

Extrudarea: Temperatura cilindrilor este presetată și menținută la valorile stabilite de sistemul de încălzire și răcire a cilindrilor. Se presetează de asemenea turatia melcilor precum și debitele dozatoarelor de amidon și PBAT și cel al pompei de dozare a plastifianților. Materialele ajung din dozatoare în palnia de alimentare a extruderului de unde sunt preluate de cei doi melci corotativi care le transportă înspre matrită. Datorită temperaturii ridicate a cilindrului și rotației melcilor care au un profil special are loc fluidizarea amestecului de materii prime și o creștere a presiunii spre matrită.

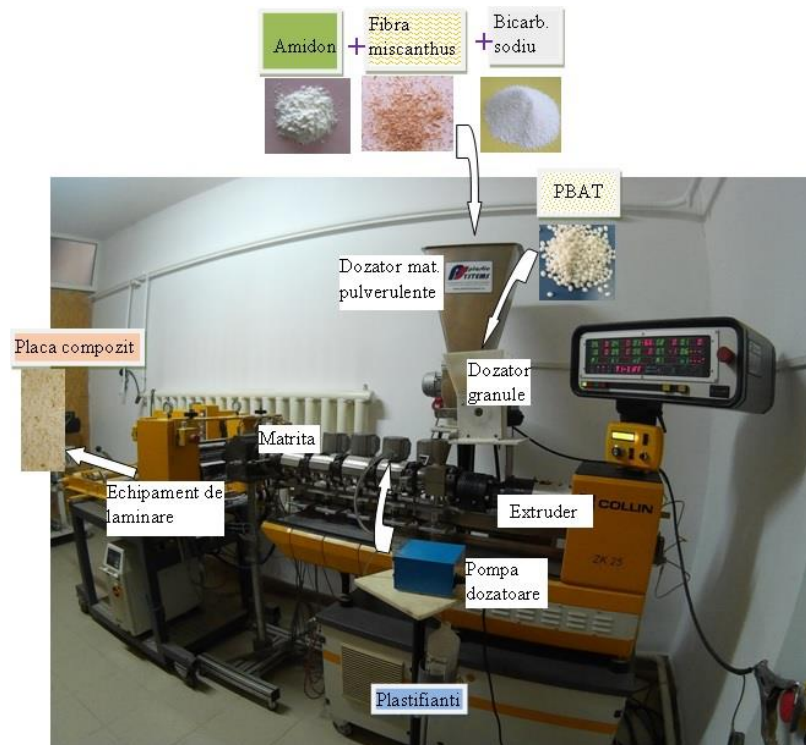


Fig. 2 Instalatia de extrudare si laminare

❖ Definitivarea tehnologiei de control

Controlul structural a materialului compozit

Investigatiile de microscopie electronica de baleiaj SEM se vor face direct pe esantioane prelevate din placa de material obtinuta, pregatite prin acoperire cu Au, si vor urmari aspectul suprafetei produsului finit (fisuri sau pori vizibili) si structura materialului in sectiune transversala (omogenitatea si aderarea fibrelor la matrice). Investigatiile se efectueaza cu un microscop SEM cu electroni secundari, cu o rezolutie de 3,5 nm, la temperatura mediului ambiant.

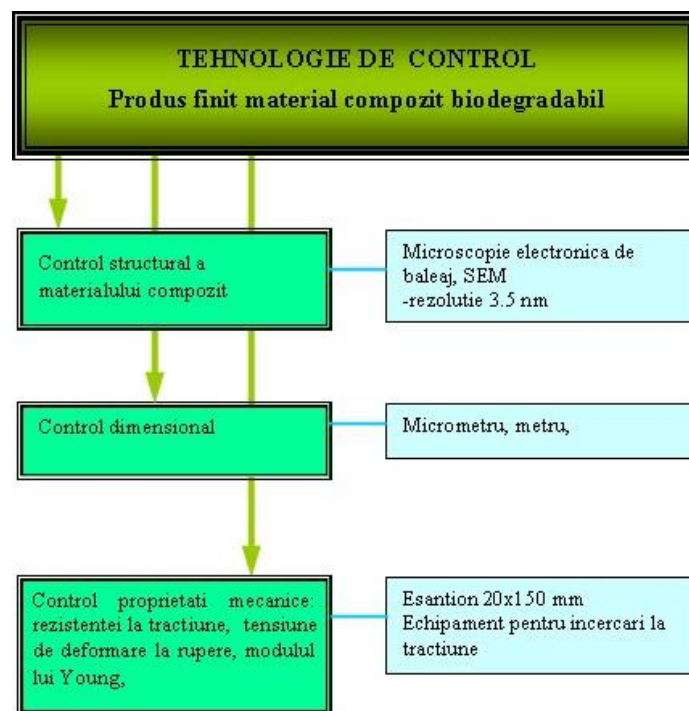


Fig. 3 Tehnologia de control a materialului finit pe baza de amidon cu insertie de fibre de miscanthus

Controlul dimensional pentru produsul finit se realizeaza pe esantioane de 1 m lungime, prin masurare cu micrometru si metru astfel:

Masurarea grosimii materialului: cu micrometru 0-25mm, in 5 zone diferite alese aleator, la o distanta de minim 20 cm intre zone ;

Masurarea latimii materialului: cu metru, in cinci zone diferite alese aleator, la o distanta de minim 20 cm intre zone;

Aspectul produsului obtinut: vizual

Controlul proprietatilor mecanice – se va utiliza o masina de incercari la tractiune care permite ridicarea curbelor caracteristice la tractiune, conform SR EN ISO 3167:2015 (Materiale plastice. Epruvete pentru utilizari multiple) si SR EN ISO 527-4:2000 (Materiale plastice. Determinarea proprietăților de tracțiune. Partea 4: Condiții de încercare pentru compozite de materiale plastice armate cu fibre izotrope și ortotrope). Se va determina rezistenta la tractiune, alungirea la rupere si modulul lui Young.

Masuratorile vor fi repetate de 3 ori, pe epruvetele de forma dreptunghilara cu dimensiunea de 20 x150 mm, taiate dupa directia de laminare. Inainte de testare probele vor fi echilibrate pentru 48 h la o temperatura de 20 °C si o umiditate relativa de 50%, intr-un desicator cu azotat de calciu. Viteza de deplasare a capetelor de prindere ale masinii de incercare va fi de 20 mm/min.

❖ **Diseminarea pe scară largă prin comunicarea si publicarea rezultatelor**

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 5 manifestari tehnico-stiintifice, in tara si strainatate, prin comunicarea si prezentarea de lucrari stiintifice;

-Publicarea a 7 articole stiintifice in reviste de specialitate;

-Inregistrarea unei cereri de brevet;

-Realizare CD-ROM cu rezultatele proiectului;

-Realizarea unei pagini web cu rezultatele obtinute in cadrul proiectului.

2. Rezultate, stadiul realizarii obiectivului fazei, concluzii si propuneri pentru continuarea proiectului

Stadiul de implementare a proiectului este în conformitate cu calendarul activităților prevăzut în propunerea de proiect anexa nr. I/2 la contractul nr. 8N / 09.03.2016, astfel încât realizarea fazei nr. 5. nu a necesitat modificări, activitățile realizate sunt aceleași cu cele planificate, atingându-se în totalitate obiectivele propuse.

Gradul de îndeplinire al obiectivului fazei nr. 5. este de 100 % deoarece:

- Țintele planificate ale fazei sunt realizate integral concretizându-se prin realizarea **raportului de optimizare** a variantelor in vederea optimizarii tehnologiei de fabricatie si a tehnologiei de control pentru materiale compozite biodegradabile pe baza de amidon cu insertie de fibre naturale si a **raportului de diseminare**;

- Indicatorul asociat pentru monitorizare și evaluare realizat este aceleași cu cel planificat (raport optimizare si raport diseminare).

Rezultatele obtinute au condus la realizarea in totalitate a obiectivelor etapei.

*

*

*

Având în vedere cele prezentate, INMA București propune trecerea la elaborarea *Raportului de Finalizare* a proiectului.

DATELE DE CONTACT ALE DIRECTORULUI DE PROIECT:

Ing. Nagy Elena Mihaela - INMA BUCURESTI, Sucursala Cluj-Napoca
Tel./Fax: 0264418162
e-mail: nagy_m2002@yahoo.co.uk