



ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DA BLENDA PIS/PCL COM ÁCIDO LÁURICO

Nicole B. Agostini^{1*}, Giordano P. Bernardes², Ruth M.C. Santana¹

1 – Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Avenida Bento Gonçalves 9500, Bairro Agronomia, Porto Alegre, RS.

2 - Technological University of the Shannon (TUS), Centre for Industrial Services Design (CISD), Athlone, Irlanda.

*nb.agostini@outlook.com

RESUMO

A compatibilização da blenda polimérica de proteína isolada de soja (PIS)/policaprolactona (PCL) pela adição de ácido láurico (AL) para possível aplicação em embalagens biodegradáveis foi avaliada. PIS foi misturada com glicerina e água antes do processamento para obtenção da proteína isolada de soja plastificada (PISP). Foram preparadas blendas de PISP/PCL na proporção 80:20 e 3%AL foi adicionado como compatibilizante. Os filmes foram obtidos por prensagem térmica. A dispersão dos componentes foi evidenciada nas microscopias, onde se constatou que AL promoveu a formação de uma superfície homogênea, indicando melhora na interação entre as fases. A blenda compatibilizada apresentou estabilidade térmica e índice de fluidez superiores aos do sistema sem compatibilizante, apontando que AL é um aditivo promissor para o processamento de filmes de PISP com propriedades melhoradas.

Palavras-chave: proteína de soja, policaprolactona, ácido láurico, embalagens, biodegradável.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de polímeros biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis é tido como uma das alternativas ao uso de plásticos não-biodegradáveis, conhecidos pelo impacto ambiental e lenta degradação na natureza ⁽¹⁾. Dentre os diversos tipos de materiais naturais, a proteína isolada de soja (PIS) tem atraído muita atenção devido à sua grande disponibilidade, baixo custo, capacidade de formação de filmes e biodegradabilidade ^(2,3).

A plastificação da PIS possibilita o processamento deste polímero para a obtenção de filmes ⁽⁴⁾; contudo, os filmes resultantes apresentam baixas propriedades de barreira à água devido à hidrofobicidade da PIS, limitando sua aplicação no setor de embalagens ⁽²⁾. A policaprolactona (PCL) é um polímero sintético biodegradável conhecido por seu baixo ponto de fusão, resistência à água e fácil processabilidade, apresentando propriedades interessantes para modificar a PIS na forma de uma blenda polimérica a fim de melhorar suas propriedades e facilitar o processamento ⁽⁵⁾. A introdução de um agente compatibilizante aprimora a interação

entre as fases de uma blenda polimérica ⁽⁶⁾ ao promover melhor adesão interfacial. Já foi reportado que o óleo de coco, produto de origem vegetal, é um compatibilizante do sistema PIS/PCL ⁽⁷⁾. O ácido láurico (AL) é um dos componentes majoritários do óleo de coco, por ser um componente puro com ponto de fusão em 43 °C, sua aplicação como compatibilizante da blenda PIS/PCL merece ser investigada.

A preparação de blendas visa a obtenção de materiais com propriedades distintas àquelas encontradas no homopolímero puro, sendo uma forma de modificar a PIS reduzindo seu comportamento hidrofílico. PIS e PCL são incompatíveis devido à fraca interação intermolecular na interface destes materiais ^(5,7). Nesse sentido o objetivo de este trabalho foi estudar a aplicação do ácido láurico como um compatibilizante para blendas de PIS/PCL com intuito de alcançar um material homogêneo mais resistente à água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados proteína isolada de soja (PIS) (90% de teor proteico, Bremil S.A) e policaprolactona (PCL) (Capa6500, Ingevity). Para produzir PIS plastificada (PISP), glicerina (GLI) (P.A., Êxodo científica) e água destilada (H₂O) foram usadas como aditivos plastificantes. O ácido láurico (AL) (P.A., Dinâmica) foi escolhido como agente compatibilizante.

Plastificação da PIS e mistura da blenda

A obtenção da PIS plastificada (PISP) ocorreu através da mistura de PIS, GLI e H₂O na proporção 40:30:30, preparada manualmente e armazenada a temperatura ambiente (25°C) para promover a umectação da proteína. A PISP e blendas PISP/PCL na proporção 80:20, com e sem adição de 3%AL foram então processadas em um misturador de câmara interna, Thermo Scientific Haake Rheomix OS (70°C; 60 rpm; 8 min de mistura). Na Tabela 1 são apresentadas as composições das amostras avaliadas.

Tabela 1. Composições das amostras estudadas.

Amostra	PCL (%)	PIS (%)	GLI (%)	H ₂ O (%)	AL (%)
PCL	100	-	-	-	-
PISP	-	40	30	30	-
PISP/PCL-20NC	20	32	24	24	-
PISP/PCL-20C	19,4	31,04	23,28	23,28	3

As amostras foram preparadas em bateladas de 50 g. Durante a composição da blenda, o PCL foi introduzido no tempo zero de mistura, enquanto PISP e AL foram adicionados após a fusão do poliéster. As curvas geradas foram usadas para analisar o comportamento das misturas durante o processamento. A área sob a curva torque versus tempo é numericamente equivalente à energia mecânica específica (EME) (expressa em kJ/kg), grandeza relacionada à energia absorvida pelo material durante o processamento ⁽⁸⁾.

Obtenção dos filmes

Os filmes foram produzidos por compressão térmica em uma prensa hidráulica modelo SL11 (Solab científica), a 100°C sob 3 ton. O tempo de residência sem carga e o tempo sob compressão foram ambos 3 min.

Caracterizações

As imagens da superfície dos filmes foram capturadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca JSM 6060 (JEOL) sob magnificação de 100x usando tensão de aceleração de 10 kV. As amostras foram previamente fixadas em suporte com fita condutiva de carbono e metalizadas com ouro.

A interação entre os componentes das blendas e a sua estabilidade térmica foram avaliados através da análise termogravimétrica (TGA). As análises foram realizadas utilizando-se uma balança termogravimétrica modelo Q50, da marca TA Instruments, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 90 mL/min. Amostras de 11 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 940°C, usando uma taxa de aquecimento de 20° C/min. Os dados foram analisados utilizando o software TA Universal Analysis.

O ensaio de índice de fluidez (IF) do PCL puro e das blendas foram realizados no equipamento CEAST Modular MeltFlow Modelo 7026.000, conforme o método A da norma ASTM D1238. As condições utilizadas foram 120°C/10 kg, com tempo de residência de 4 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de torque versus tempo das amostras são exibidas na Figura 1. O aumento do torque está relacionado à resistência que o material apresenta frente ao escoamento durante a transformação do estado sólido para o estado amorfo viscoso. O primeiro pico corresponde à introdução do PCL na câmara de mistura, após a fusão do poliéster indicada pela estabilização do torque, a PISP e o AL são adicionados à câmara.

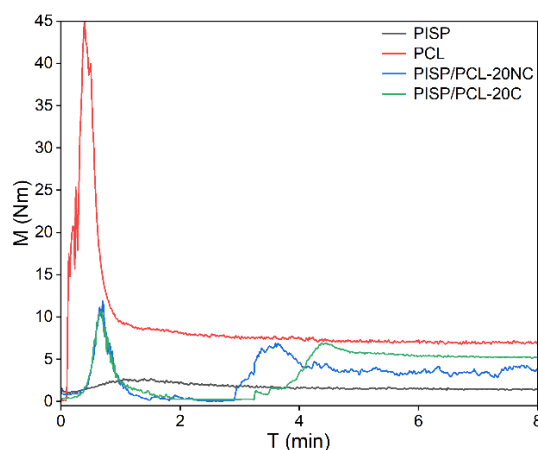


Figura 1: Curvas do perfil de torque do processo de mistura.

Na mistura das blendas o torque máximo (M_{Max}) atingido durante a fusão do PCL é significativamente menor que o do PCL puro (vide Tabela 2), uma vez que o componente ocupa apenas 20% da capacidade da câmara. Durante a homogeneização das blendas, a amostra PISP/PCL-20C se destaca por ter um menor incremento nos valores de torque ao longo do tempo e menor oscilação do valor de torque após a estabilização, o que pode ser atribuído ao fato de que ácido láurico é um conhecido agente de fluxo, ou seja, ele age aliviando as tensões e o atrito entre as macromoléculas, os rotores e a paredes do misturador. Ainda assim, o torque

exibido durante a mistura da blenda compatibilizada é superior ao da amostra sem AL, pois esse também atua como agente compatibilizante favorecendo o entrelaçamento entre as cadeias de PISP e PCL.

Tabela 2: Comportamento reológico das amostras na câmara de mistura.

Amostra	M _{Max} (N.m)	M _{Estabilizado} (N.m)	EME (kJ/kg)
PCL	2,7	1,5	105,1
PISP	45,4	7,1	541,8
PISP/PCL-20NC	11,9	3,2	185,5
PISP/PCL-20C	10,7	5,8	214,0

Imagens da PISP e das blendas em estudo após o processamento no misturador de câmara fechada, e dos filmes obtidos por prensagem térmica podem ser visualizadas na Figura 2. Há uma diferença na coloração e morfologia entre os grãos das blendas PISP/PCL-20NC (b) e PISP/PCL-20C (c). A adição de 3%AL proporcionou à blenda de PISP/PCL a formação de grânulos com formato mais uniforme e coloração exterior mais clara. O filme de PISP (d) apresentou coloração mais amarelada e formação de bolhas na superfície causadas pela evaporação da água durante o processo de prensagem. É possível visualizar zonas heterogêneas no filme formado pela blenda sem adição de AL (e), indicando que o ácido láurico é capaz de homogeneizar os dois constituintes da blenda e formar um filme com melhor homogêneo e com melhor qualidade superficial como em (f).

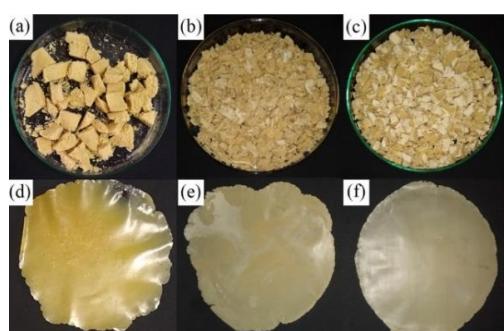


Figura 2: Fotos dos grânulos formados após o processamento na câmara de mistura das amostras PISP (a), PISP/PCL-20NC, (b) e PISP/PCL-20C (c); filmes obtidos por prensagem das amostras PISP (d), PISP/PCL-20NC (e) e PISP/PCL-20C (f).

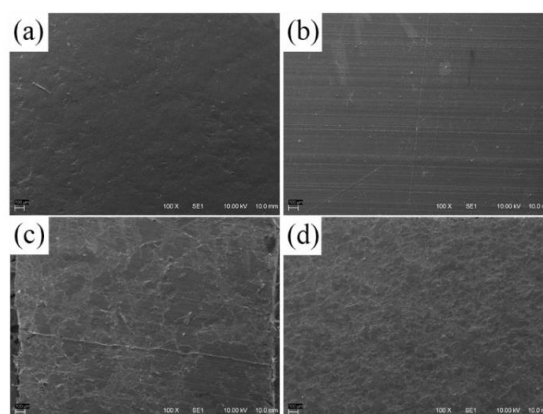


Figura 3: Micrografias de MEV (100x) da superfície dos filmes de PISP (a), PCL (b), PISP/PCL-20NC (c) e PISP/PCL-20C (d).

A qualidade superficial dos filmes foi mais bem visualizada por MEV. Nas micrografias da Figura 3, observa-se que a superfície do filme de PISP (a) apresenta uma superfície rugosa, enquanto o PCL (b) possui uma superfície lisa, porém marcada com linhas horizontais herdadas do filme antiaderente usado na prensagem. Entre as blendas, a superfície heterogênea de (c) possui regiões lisas atribuídas a maior acúmulo de PCL. A blenda compatibilizada (d) tem uma superfície com rugosidade homogênea, confirmando que o AL foi eficiente em promover a interação entre os componentes da blenda.

O IF da amostra de PCL e blendas PISP/PCL-20NC e PISP/PCL-20C foram, respectivamente, $51,5 \pm 7,8$; $4 \pm 1,3$ e $11 \pm 2,4$ (g/10 min). A PISP nas condições de ensaio adotadas não apresentou fluidez, indicando possível reticulação ⁽⁶⁾. A formação de blendas com 20%PCL conferiu fluidez às cadeias de PIS. A introdução do agente compatibilizante causou um aumento de 177% no IF quando comparado a blenda sem AL, comportamento que pode ser atribuído ao

efeito lubrificante do AL e na melhora da dispersão das fases como foi evidenciado pelas imagens de MEV.

É conhecido que o processo de degradação térmica da PIS ocorre em quatro eventos ^(9,10). No aquecimento até a temperatura de 110°C, há a eliminação da umidade. Entre 110-250 °C se inicia o processo de desnaturação da proteína através da clivagem das ligações peptídicas entre os aminoácidos. Durante o aquecimento até 360°C, as ligações S-S, O-N e O-O são rompidas. Por último, ocorre uma perda brusca de massa quando a temperatura ultrapassa 360 °C atribuído à completa degradação da proteína com a formação de compostos voláteis. Nas curvas de termogravimetria (TG) na Figura 4 as blendas PISP/PCL apresentam um comportamento distinto a partir da temperatura inicial do teste até aproximadamente 290°C. A blenda com AL (PISP/PCL-20C) se mostrou mais estável nessa faixa de temperatura, indicando que o AL está promovendo uma melhor interação entre os peptídeos da PIS e o PCL, retardando a desnaturação da proteína. A temperatura em que os dois sistemas convergem (~290°C) é próxima ao ponto de ebulição do AL e GLI. As blendas PISP/PCL apresentam maior estabilidade térmica na faixa de 290 a 400 °C quando comparados à PISP causada pela composição com o PCL.

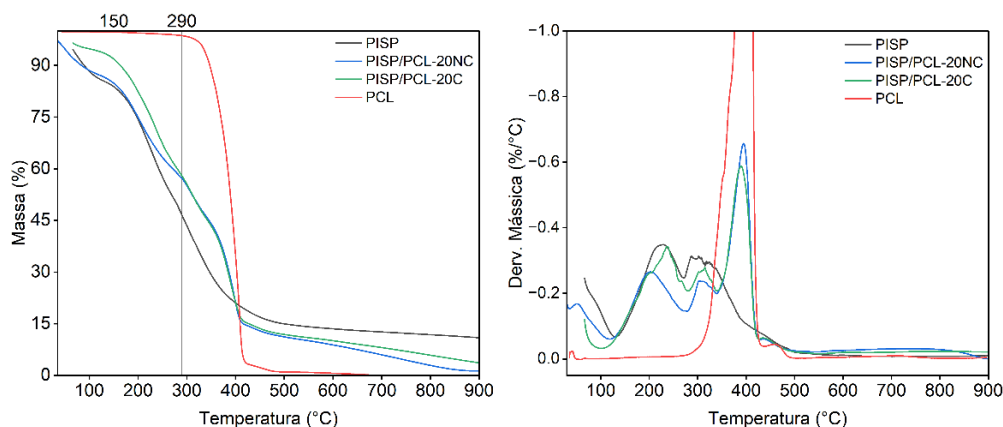


Figura 4: Curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras avaliadas.

CONCLUSÕES

Através das análises realizadas apontaram que a adição de ácido láurico à blenda de PISP/PCL provocou mudanças no processamento, morfologia, reologia e estabilidade térmica do sistema. O efeito do compatibilizante foi evidenciado pela dispersão homogênea das fases na superfície dos filmes obtidos por prensagem e melhor estabilidade térmica. O aumento de 177% do índice de fluidez da blenda PISP/PCL-20C significa que o AL confere fluidez ao sistema, e essa facilidade de escoamento é uma característica desejável para que o material seja compatível com as técnicas de processamento térmico utilizadas na indústria de embalagens como extrusão, injeção e sopro.

AGRADECIMENTOS

À empresa Artecóla Química S.A. por ceder o PCL para a realização deste estudo. À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado. À FAPERGS, PqGaúcho 05/2019. À Rede de Saneamento e Abastecimento de Água – Sistema Brasileiro de Tecnologia (RESAG-SIBRATEC).

REFERÊNCIAS

1. RAMESHKUMAR, S.; SHAIJU, P.; O'CONNOR, K.E.; PADAMATI, R.B. Bio-based and biodegradable polymers – State of the art, challenges and emerging trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, Vol. 21, p. 75–81, 2020.
2. SONG, F.; TANG, D. L.; WANG, X.L.; WANG, Y.Z. Biodegradable Soy Protein Isolate-Based Materials: A Review. *Bio Macromolecules*, Vol. 12, p. 3369–3380, 2011.
3. YAMADA, M.; MORIMITSU, S.; HOSONO, E.; YAMADA, T. Preparation of bioplastic using soy protein. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 149, p. 1077–1083, 2020.
4. COFFERRI, P. Estratégias De Modificação No Desenvolvimento De Filmes Biodegradáveis A Base De Proteína Isolada De Soja. 2020, 11p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS.
5. WU, Q.; MA, N.; LIU, T; KORANTENG, E. Properties of Compatible Soy Protein Isolate/Polycaprolactone Composite with Special Interface Structure. *Polymer. Composites*, v. 40, p. E383-E391, 2019.
6. MARTINS, A. B. Blendas À Base De Amido Compatibilizadas Com Ácidos Orgânicos. 2020, 169p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS.
7. HONG, S.; CHOI, W.; & CHO, S.; JUNG, S.; SHIN, B.; PARK, H. Mechanical properties and biodegradability of poly-3-caprolactone/soy protein isolate blends compatibilized by coconut oil. *Polymer Degradation and Stability - POLYM DEGRAD STABIL.* 94. 1876-1881, 2009
8. SILVA, M.C.; ASCHERI, D.P.R.; CARVALHO, C.W.P.; GALDEANO, M.C.; ANDRADE, C.T. Characterization of Cassava Starch Processed in an Internal Mixer. *Polímeros*, v. 23, p. 725–732, 2013.
9. AGUILAR, J.M.; BENGOCHEA, C.; PÉREZ, E.; GUERRERO, A. Effect of different polyols as plasticizers in soy-based bioplastics. *Industrial Crops and Products*, v. 153, p. 112522, 2020.
10. NANDA, P.K.; NAYAK, P.L.; RAO, K. Thermal Degradation Analysis of Biodegradable Plastics from Urea-Modified Soy Protein Isolate. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 46, p. 207-211, 2007.

THE USE OF LAURIC ACID AS A COMPATIBILITY AGENT FOR SPI/PCL BLEND

ABSTRACT

The efficiency of lauric acid (LA) on the compatibilization of soy protein isolate (SPI) and polycaprolactone (PCL) blend was evaluated. Before processing, SPI was mixed with glycerin and water to obtain plasticized soy protein isolate (PSPI). The PSPI/PCL blends in the 80:20 ratio were prepared in an internal chamber mixer, and 3% of LA was added as a compatibility agent. The films were prepared by thermo-compression method. The improved components' dispersion visible under ocular analysis was evidenced in the microscopy of the samples with LA. The homogeneous surface suggests that LA improved the interaction between phases. The compatible system also showed higher thermal stability and melt flow index, indicating that LA is a good additive for the thermal processing of SIP films with improved properties for possible packaging applications.

Keywords: soy protein, polycaprolactone, lauric acid, packaging, biodegradable.