



## EFEITO DO TEOR DE POLIÉSTER NA PROCESSABILIDADE E PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE FILMES DE PIS/PCL COM ÁCIDO LÁURICO

N. B. Agostini<sup>1\*</sup>, G. P. Bernardes<sup>2</sup>, R. M. C. Santana<sup>1</sup>

1 – 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](mailto:nb.agostini@outlook.com)

### RESUMO

*Este trabalho avaliou o efeito do teor de policaprolactona (PCL) na processabilidade e propriedades reológicas, morfológicas e físicas de blendas PIS/PCL. A proteína isolada de soja previamente plastificada (PISP) foi processada em um misturador de câmara interna junto a teores de até 30% de PCL, ácido láurico foi usado como agente compatibilizante. Os filmes foram moldados por compressão térmica. Imagens de MEV comprovaram a dispersão homogênea das fases e melhora progressiva na qualidade superficial dos filmes com o aumento de PCL. Resultados do índice de fluidez indicaram que a blenda com 20 e 30% de PCL apresentaram fluidez semelhante ou superior ao PCL puro indicando o efeito sinérgico dos componentes da blenda, nas condições do teste. Resultados do teste de umidade a 75 UR apontaram que uma redução significativa na tendência de absorção de umidade com a adição de apenas 10% de PCL. A partir destes estudos preliminares se concluiu que a blenda PISP/PCL (80:20) apresenta melhores propriedades de barreira a água, e processabilidade adequada à produção de filmes.*

**Palavras-chave:** *processamento, blendas, filmes, PIS/PCL.*

### INTRODUÇÃO

Atualmente, um grande número de produtos plásticos é projetado para um único uso ou têm uma vida útil curta, agravando a geração e acúmulo de resíduos sólidos não biodegradáveis <sup>(1)</sup>. Os biopolímeros derivados de recursos naturais tem sido considerados potenciais substitutos para os polímeros sintéticos à base de petróleo, devido ao seu baixo custo, disponibilidade de matéria prima e biodegradabilidade. O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis pode não apenas amenizar poluição por plásticos, como também aliviar a dependência excessiva dos recursos petrolíferos. <sup>(2)</sup>

A proteína isolada de soja (PIS) é uma matéria-prima abundante, com potencial para ser empregada na fabricação de embalagens flexíveis. No entanto, sem a adição de componentes secundários, a PIS não apresenta propriedades físico-químicas e mecânicas satisfatórias para aplicação industrial. Por isso a mistura com outros polímeros é provavelmente a metodologia mais útil para melhorar as propriedades dos materiais baseados em PIS <sup>(2)</sup>. Policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático de baixo ponto de fusão, resistente a líquidos e solventes, capaz de ser processado pelas técnicas convencionais de transformação de polímeros. Por ser

completamente biodegradável, o PCL tem sido muito empregado na composição de blendas com outros materiais de origem natural <sup>(3)</sup>. Este trabalho tem como objetivo avaliar como o teor de PCL em blendas com PIS modifica as propriedades de barreira à água dos filmes obtidos por termo prensagem.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Proteína isolada de soja (PIS) (90% de teor proteico, Bremil S.A) e policaprolactona (PCL) (Capa6500, Ingevity) foram utilizados como componentes da blenda. Para produzir a PIS plastificada (PISP), Glicerina (GLI) (P.A., Êxodo científica) e água destilada (H<sub>2</sub>O) foram usadas como aditivos plastificantes. O ácido láurico (AL) (P.A., Dinâmica) foi escolhido como agente compatibilizante, por ser um ácido graxo saturado de cadeia média, com ponto de fusão em 43 °C.

### Plastificação da PIS e preparação das blendas

A PIS plastificada (PISP) foi obtida ao misturar manualmente PIS, GLI e H<sub>2</sub>O na proporção 40:30:30, a mistura foi armazenada a temperatura ambiente (25 °C) por 24 h, para garantir a melhor a umectação da proteína. A PISP foi utilizada na formação de blendas com três teores de PCL conforme as composições da Tabela 1.

Tabela 1. Composição das amostras estudadas.

Amostra	PCL (%)	PIS (%)	GLI (%)	H <sub>2</sub> O (%)	AL (%)
PCL	100	-	-	-	-
PISP	-	40	30	30	-
PISP/PCL-10C	9,7	35	26,2	26,2	2,9
PISP/PCL-20C	19,4	31,1	23,3	23,3	2,9
PISP/PCL-30C	29,1	27,2	20,4	20,4	2,9

### Obtenção dos filmes

Os filmes foram produzidos por compressão térmica em uma prensa hidráulica modelo SL11 (Solab científica), a 100 °C sob 3 toneladas, 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 aumento de 950x usando voltagem de aceleração de 10 kV. As amostras foram previamente fixadas em suporte com fita condutiva de carbono e metalizadas com ouro.

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. Foi utilizado carga de 10 kg e tempo de residência de 4 minutos, os testes foram conduzidos em cinco temperaturas. A energia de ativação do fluxo viscoso ( $E_a$ ) foi calculada, por método gráfico, baseando-se em uma modificação da equação de Arrhenius, onde  $E_a$  corresponde à inclinação do logaritmo natural do IF versus o inverso da temperatura (em K) <sup>(4)</sup>. A  $E_a$  indica

a sensibilidade da viscosidade absoluta à mudanças de temperatura, assim, quanto maior for a energia de ativação de fluxo viscoso, maior será a influência da temperatura.

As medidas de ângulo de contato foram feitas utilizando água destilada pelo método da gota sésil. Cada gota foi fotografada após 10 segundos de residência. Foram realizadas 15 medições para cada grupo. Os ângulos de contato foram calculados através do software SurfTens 4.5.

As amostras no formato 2x3 cm foram armazenadas em estufa a 35 °C por 24 h antes do teste. Estas foram então pesadas e colocadas em recipientes fechados com umidade controlada por uma solução salina conforme a norma ASTM E104-02. O teste foi conduzido em um ambiente de umidade próximo a 75% UR e temperatura média de 30°C mantida por estufa. Em intervalos de tempos as amostras foram pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001g e a diferença percentual da massa foi atribuída à umidade absorvida pelo espécime, conforme proposto na norma ASTM D5229.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os grânulos das blendas PISP/PCL e os filmes obtidos por prensagem térmica são exibidos na Figura 1. Observou-se que com o aumento do teor de PCL nas blendas, os grânulos se mostraram mais coesos, característica que facilita o posterior processo de moagem em grãos com tamanho e geometria uniforme e menor formação de farelos. O filme da amostra PISP/PCL-30C teve melhor qualidade superficial, sem a formação de bolhas, menor rugosidade e coloração levemente mais clara.

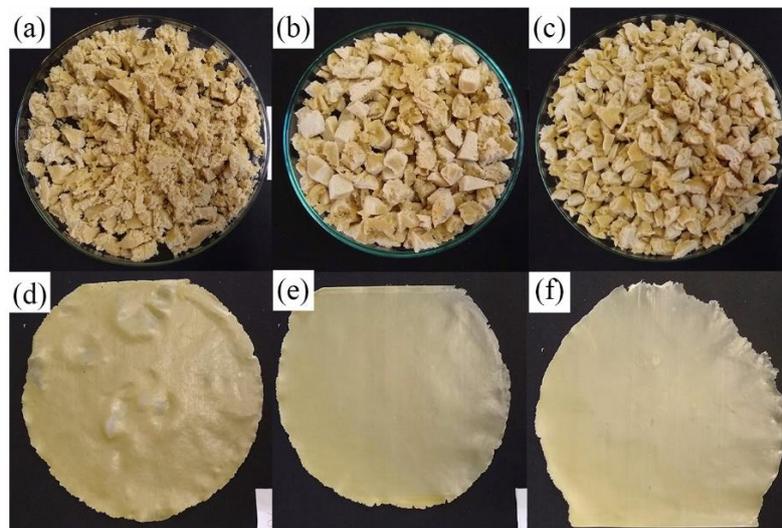


Figura 1. Fotos dos grânulos formados após o processamento na câmara de mistura das blendas PISP/PCL 10C (a), 20C (b) e 30C (c); filmes obtidos por prensagem das amostras 10C (d), 20C (e) e 30C (f).

Detalhes da rugosidade dos materiais podem ser vistos na Figura 2. As micrografias de MEV evidenciaram uma redução progressiva da rugosidade superficial dos filmes, conforme o aumento do teor de PCL. Essa fase lisa apresenta semelhança à morfologia do filme de PCL puro (b), indicando que durante a compressão térmica da blenda a fase PCL tende a se acumular na superfície dos filmes.

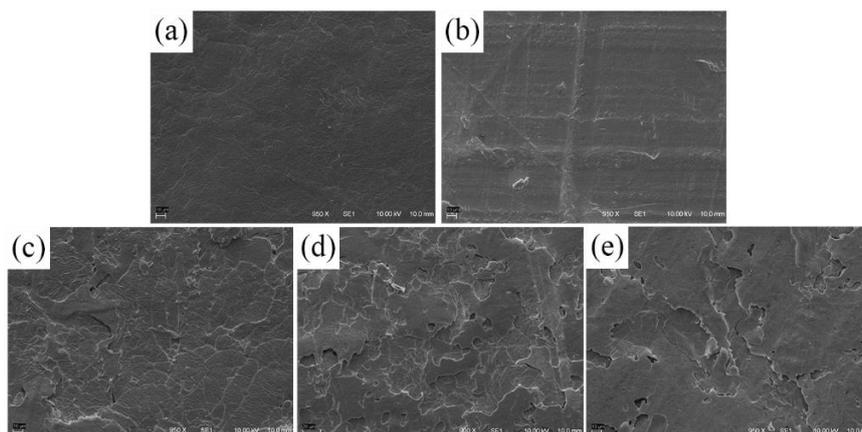


Figura 2. Micrografias de MEV (950x) da superfície dos filmes de PISP (a), PCL (b), PISP/PCL-10C (c), PISP/PCL-20C (d) e PISP/PCL-30C (e).

O efeito do teor de PCL no índice de fluidez das blendas pode ser conferido na Tabela 2. Índice de fluidez das amostras, em diferentes temperaturas de teste. Sob as condições de ensaio adotadas, a PISP não apresentou capacidade de escoamento. De forma geral o aumento da temperatura de teste é acompanhado pelo aumento do IF, devido a maior mobilidade das cadeias proporcionada pelo aquecimento e também pela redução da densidade de entrelaçamentos e possível quebra de ligações intermoleculares <sup>(1)</sup>. No entanto, todas as blendas apresentaram redução do IF quando ensaiadas a 120 °C, esse comportamento pode ser atribuído à evaporação da água (usada como plastificante do sistema) assim como a formação de ligações cruzadas intra e intermoleculares entre as moléculas da proteína <sup>(2,5)</sup>. Na temperatura de 110 °C as blendas tiveram máxima fluidez, sendo o IF da blenda 20C semelhante ao PCL puro.

Tabela 2. Índice de fluidez das amostras, em diferentes temperaturas de teste.

Amostra	IF (g/10 min)					E <sub>a</sub> (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
	80 °C	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C		
PCL	14,2±1,2	20,8±1,7	24,7±3,7	35,1±1,8	48,3±6,0	34,1	0,9746
PISP/PCL-10C	4,6±0,9	5,4±1,0	10,3±1,2	13,0±0,9	6,5±1,1	20,3	0,399
PISP/PCL-20C	10,4±1,5	12,2±1,5	19,1±1,7	35,1±1,4	22,6±2,7	30,97	0,7544
PISP/PCL-30C	18,8±2,3	30,4±2,3	37,1±3,7	60,8±4,1	56,3±2,3	34,1	0,9442

Os resultados do teste de ângulo de contato são apresentados na Figura 3. Ângulo de contato com água e gotas representativas. Embora o PCL seja um conhecido poliéster hidrofóbico, com ângulo de contato reportado de 112.98° <sup>(6)</sup>, o filme testado apresentou comportamento hidrofílico. A maior molhabilidade da superfície pode ter sido causada pela textura do filme de PCL, vide Figura 2(b), provocada pelos filmes antiaderentes usados durante a prensagem das amostras. O espalhamento da água se torna menor conforme o teor de PCL é aumentado na blenda. A redução da hidrofiliicidade nas blendas pode ser justificada pelo acúmulo da fase PCL na superfície dos filmes, assim como a redução da fase de PISP, e consequente redução dos grupos polares disponíveis.

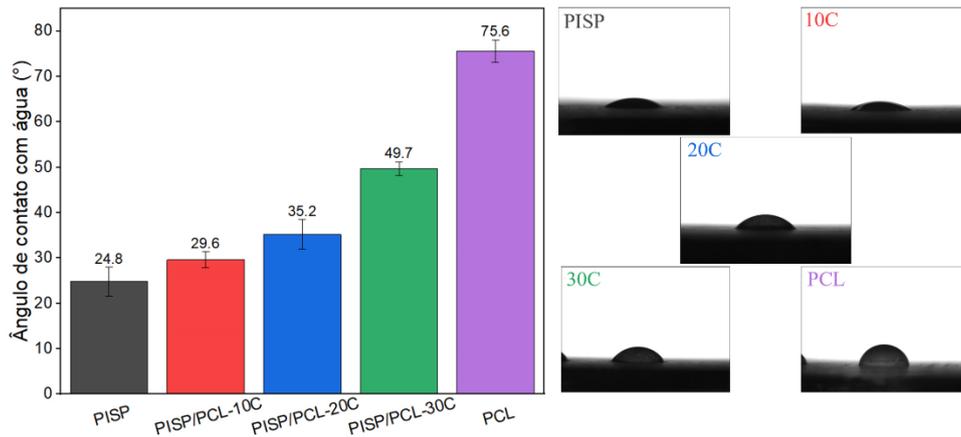


Figura 3. Ângulo de contato com água e gotas representativas.

O perfil das curvas na Figura 4, mostraram uma redução significativa na umidade absorvida entre as blendas e o filme de PISP. É interessante notar que o aumento de 20 para 30% de PCL nas blendas não modificou o comportamento do material, devido a maior fluidez do PCL que predomina na superfície do filme limitando a interação da proteína com a água.

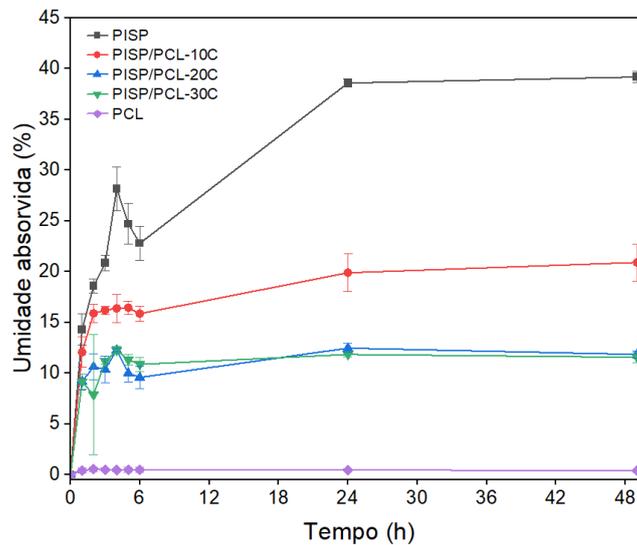


Figura 4. Perfil de absorção de umidade pelas amostras ao longo do tempo.

## CONCLUSÕES

O aumento da fase PCL das blendas compatibilizadas, foram caracterizadas por superfícies mais uniformes e menor molhabilidade por água. No teste de índice de fluidez realizado a 120°C ocorreu a reticulação das blendas e conseqüente redução na fluidez. A temperatura de 110 °C foi considerada a ideal para o processamento dos filmes, nessa temperatura a amostra PISP/PCL-20C apresentou fluidez semelhante ao PCL puro. No teste de absorção de umidade os filmes PISP/PCL-20C e 30C apresentaram o mesmo perfil de absorção. Entre os sistemas estudados, a blenda PISP/PCL-20C se mostrou a mais promissora para aplicação em embalagens descartáveis considerando que o PCL é um polímero sintético baseado em matéria prima fóssil, de elevado custo e com longo tempo de biodegradação.

## 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) pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. HORODYTSKA, O.; VALDÉS, F.J.; FULLANA, A. Plastic flexible films waste management – A state of art review. *Waste Management*, V. 77, p. 413–425, 2018.
2. SONG, F.; TANG, D.L.; WANG, X.L.; WANG, Y.Z. Biodegradable Soy Protein Isolate-Based Materials: A Review. *Bio Macromolecules*, V. 12, p. 3369–3380, 2011.
3. 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.
4. POLETTO, M.; JUNGES J.; ZATTERA, A.J.; SANTANA, R.M.C. Influence of coupling agents on melt rheological properties of wood flour polypropylene composites. In: SLAP 2012 - XIII SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS, Bogotá, Colômbia, 2012. Anais. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/270903471\\_Influence\\_of\\_coupling\\_agents\\_on\\_melt\\_rheological\\_properties\\_of\\_wood\\_flour\\_polypropylene\\_composites](https://www.researchgate.net/publication/270903471_Influence_of_coupling_agents_on_melt_rheological_properties_of_wood_flour_polypropylene_composites). Acesso em: 12 de dezembro de 2016. Acesso em: 26 de julho de 2022.
5. MARTINS, A. B. Blendas À Base De Amido Compatibilizadas Com Ácidos Orgânicos. 2020, 169p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS.
6. XIA, Y.; ZHOU, P.; CHENG, X.; XIE, Y.; LIANG, C.; LI, C.; XU, S. Selective laser sintering fabrication of nano-hydroxyapatite/poly-ε-caprolactone scaffolds for bone tissue engineering applications. *International Journal of Nanomedicine*, V. 8, p. 4197–4213, 2013.

## EFFECT OF POLYESTER CONTENT ON PROCESSABILITY AND SURFACE PROPERTIES OF PIS/PCL FILMS WITH LAURIC ACID.

### ABSTRACT

*The effect of polycaprolactone (PCL) content on the processability and properties of PSPI/PCL blends was evaluated. Previously plasticized soy protein isolate (PSPI) was processed in a Haake mixer with contents of up to 30% PCL; lauric acid was used as a compatibility agent. The films were molded by thermal compression. SEM images confirmed the homogeneous dispersion of the phases and progressive improvement in the surface quality of the films. The melt flow index of the samples indicated that the blends with 20 and 30% of PCL resulted in a flowable material similar to or superior to the pure PCL, suggesting the blend components' synergistic effect under the test conditions. Crescent amounts of PCL proved to reduce moisture absorption of the samples significantly. These preliminary studies concluded that the PSPI/PCL blend (80:20) showed adequate water barrier properties and processability for film production.*

**Keywords:** SPI/PCL, blends, films.