

Estudo da influência do ácido cítrico e limoneno na blenda de PEBD/ATP

Beatriz S. Gonzalez ¹, Rafaela R. Ferreira ²; Anderson Maia ³; Rondes F. S. Torin ⁴.

Resumo- Produção de Blenda de polietileno de baixa densidade/amido termoplástico (PEBD/ATP) com característica biodegradável e atividade antibacteriana, sem perder em propriedades mecânicas. Onde a incorporação do limoneno (LM) atue com a ação antibacteriana e o ácido cítrico (AC) como compatibilizante. As blendas de PEBD/ATP foram preparadas com a incorporação de diferentes proporções de AC e LM. Os resultados de ensaio mecânico demonstraram que as blendas PEBD/ATP com LM incorporado tiveram redução na resistência mecânica, já as análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostraram menor valor de entalpia associado, sugerindo efeito plastificante do LM favorável à processabilidade e o AC foi eficiente como compatibilizante.

Palavras-chave: Amido termoplástico, PEBD, propriedade mecânica, limoneno, ácido cítrico.

Abstract - Production of low density polyethylene / thermoplastic starch blends (LDPE/TPS) with biodegradable characteristics and antibacterial activity, without losing mechanical properties. Where the incorporation of limonene (LM) acts with antibacterial action and citric acid (AC) as compatibilizer. The LDPE/TPS blends were prepared with the incorporation of different proportions of AC and LM. The mechanical test results showed that the LDPE/TPS blends with embedded LM had a reduction in the mechanical resistance, whereas the differential scanning calorimetry (DSC) analyzes showed lower enthalpy value, suggesting LM plasticizer effect favorable to processability and AC Was efficient as compatibilizer.

Keywords: Thermoplastic starch, LDPE, mechanical property, limonene, citric acid.

¹ Instituição e e-mail do Autor 1 Faculdade de tecnologia de Mauá - bia06beatriz@hotmail.com

² Instituição e e-mail do Autor 2 Faculdade de tecnologia de Mauá - rafaella_reisf@hotmail.com

³ Instituição e e-mail do Autor 3 Faculdade de tecnologia de Mauá - maia.anderson@uol.com.br

⁴ Instituição e e-mail do Autor 4 Faculdade de tecnologia de Mauá - rondes.silva@fatec.sp.gov.br – rondesf@gmail.com

1. Introdução

A busca por fontes renováveis com intuito de substituir polímeros derivados do petróleo é uma tendência mundial, com impacto na redução de emissões de CO₂ os polímeros de fontes renováveis são uma alternativa atraente para a indústria do plástico.⁵ Um exemplo de polímero de fonte renovável que vem sendo extensamente estudado é o amido termoplástico (ATP), obtido a partir do amido é encontrado em abundância na natureza. As blendas de ATP e polímeros sintéticos são estudadas desde os anos de 1970,⁶ quando os polímeros biodegradáveis ganharam ênfase mediante os primeiros discursos referentes à poluição causada pelas embalagens plásticas obtidas a partir de fontes fósseis, as quais podem demorar até 100 anos⁷ para se degradarem. Neste sentido, o desenvolvimento de blendas poliméricas de ATP com polietileno de baixa densidade (PEBD) é atraente devido ao baixo custo de ambos materiais envolvidos, além de o PEBD atuar de forma a melhorar as propriedades mecânicas na blenda. O desenvolvimento de materiais ao menos parcialmente biodegradáveis, tais como blendas de PEBD/ATP, é de suma importância, uma vez que a aplicação dessa blenda possa ser em embalagens e produtos de vida curta, visa contribuir com a diminuição de problemas ocasionais causados por descartes inadequados. Neste trabalho será desenvolvida uma blenda de PEBD/ATP com a incorporação de ácido cítrico e Limoneno, PEBD/ATP/AC/LM, a fim de melhorar a compatibilização da blenda e propiciar atividade antibacteriana, características atribuídas à presença de AC e LM, respectivamente.

2. Referencial Teórico

2.1 Polietileno

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos.⁸

⁵ Leão, 1998

⁶ Carvalho, 2008

⁷ Lee, 1998

⁸ DOAK, 1986

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, teremos cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos: - Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) - Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) - Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE) - Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) - Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).⁸

2.1.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD OU LDPE)

Flexíveis, leves, transparentes e impermeáveis o polietileno de baixa densidade (PEBD) é utilizado principalmente na produção de filmes termo controláveis. O Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão (T_m) está na região de 110 a 115 °C. A espectroscopia na região do infravermelho revelou que o polietileno de baixa densidade contém cadeias ramificadas. Essas ramificações são de dois tipos distinta intermoleculares⁹. O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. ⁸

2.1.2 Amido

O amido constitui, juntamente com a celulose, uma das mais abundantes fontes de carboidratos. Ele é armazenado nas plantas na forma de grânulos e, as variações de tamanho, forma, associações e composição (-glicosídeos, umidade, proteínas, lipídeos, proteínas e minerais) são dependentes de sua origem botânica. Os grânulos são compostos por dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina, cuja proporção é também variável em função da origem vegetal do amido.¹⁰ O amido de milho é o que contém maior porcentagem de amilose, por isso foi adotado para este trabalho.¹¹

2.1.3 Ácido cítrico e suas propriedades

⁹ MARTINS, 1999

¹⁰ VALDEJAO, 1996

¹¹ GUINESI, 2006

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

Ácidos carboxílicos são caracterizados pela presença de um grupo carboxílico (RCOOH) e servem de base para outros compostos químicos, denominados de compostos acila ou derivados de ácidos carboxílicos. Como propriedades tem-se que os ácidos carboxílicos são substâncias polares ¹². Os ácidos carboxílicos, como ácido cítrico podem atuar como agentes esterificantes e plastificantes e agentes hidrolítico. A hidroxila do amido comporta-se como as hidroxilas de álcoois e, portanto, reagem com ácidos carboxílicos para formação de ésteres.

2.1.4 Limoneno conceitos e aplicações

O Limoneno é um hidrocarboneto, classificado como terpeno monocíclico, que constitui a maior parte na composição do óleo essencial de plantas cítricas. É uma molécula quiral, estando disponível na natureza em ambas as formas enantioméricas R(+) -Limoneno e S(+) – Limoneno e são os mais abundantes monotremos monocíclicos da natureza, L-Limoneno é encontrado principalmente em uma variedade de árvores e ervas como *Mentha ssp.* enquanto o D- Limoneno é o principal componente do óleo da casca de laranja e limões. ¹³ O Limoneno apresenta alguns potenciais farmacológicos interessantes, tais como: ação antimicrobiana, antioxidante, antitumoral, inseticida, ansiolítico, antiparasitária e atividade repelente. Possui baixa solubilidade em água e alta volatilidade. ¹⁴

3. Método

3.1 Preparação da blenda

A preparação da blenda de PEBD/ATP foi realizada em duas etapas: primeiramente a preparação do ATP com concentrações de 60% amido e 40% glicerol, 70% amido e 30% glicerol, foi realizada a partir de mistura física em misturador mecânico Drais (que atua através de cisalhamento), onde o próprio calor do cisalhamento funde o material; a segunda etapa consistiu da mistura do ATP com o PEBD, bem como as blendas de PEBD com adição de 1,5% de AC e 3% de

¹² SOLOMONS, 2008

¹³ DIAS, 2010

¹⁴SANTOSA, 2014

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

LM, também no misturador Drais. As amostras obtidas foram prensadas com aquecimento de 120°C para retirada de água da blenda, a qual pode vir a prejudicar a posterior compatibilização do ATP com o PEBD. As formulações estão relacionadas na tabela 1.

Tabela 1 – Formulações das amostras controle e das PEBD/ATP com e sem AC e LM.

Amostras	Amido (%)	Glicerol (%)	Ácido Cítrico (%)	Limoneno (%)	PEBD (%)
ATP (1)	70,00	30,00	0,00	0,00	0,00
ATP (1)/AC	68,95	29,55	1,50	0,00	0,00
ATP (1)/AC/LM	66,88	28,66	1,46	3,00	0,00
PEBD/ATP(1)/AC/LM	33,44	14,33	0,73	1,50	50,00
PEBD/ATP(1)	35,00	15,00	0,00	0,00	50,00
PEBD/ATP(1)/AC	34,48	14,77	0,75	0,00	50,00
ATP(2)	60,00	40,00	0,00	0,00	0,00
ATP(2)/AC	59,10	39,40	1,5	0,00	0,00
ATP(2)/AC/LM	57,33	38,22	1,45	3,00	0,00
PEBD/ATP(2)/AC/LM	28,66	19,11	0,73	1,50	50,00
PEBD/ATP(2)	30,00	20,00	0,00	0,00	50,00
PEBD/ATP(2)/AC	29,55	19,70	0,75	0,00	50,00

Fonte: Autores, 2017.

3.2 Parâmetros para análise de tração

Para o teste em questão, foi utilizada a norma ASTM D638-14, sendo que o corpo de prova para o ensaio foi o tipo IV:

Velocidade de ensaio – 50 mm/min; Espessura – 1,2 mm, dentro da norma do tipo IV, que é abaixo de 4 mm; Célula de Carga – 10 KN; Largura total do corpo de prova (WO) – 19 mm; Comprimento total do corpo de prova (LO) – 115 mm; Distância entre garras (D) – 65 mm e Comprimento de Seção estreita (W) – 6 mm.

3.3 Parâmetros para análise de DSC

As análises calorimétricas foram realizadas em um calorímetro exploratório diferencial (DSC) TA Instruments, Modelo Q-20. Cerca de 10,0 mg de cada amostra foram acondicionados em celas de alumínio hermeticamente vedadas. Em seguida, as amostras foram aquecidas a 10 °C /min até 200 °C, em atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹).

4. Resultados e Discussão

As formulações mostradas previamente na Tabela 1 foram desenvolvidas a fim de avaliar possíveis influências do AC e LM na blenda PEBD/ATP.

Para avaliação das propriedades mecânicas as amostras foram submetidas a ensaio mecânico de tração, os dados obtidos estão relacionados na Tabela 2. A blenda com 70% de ATP (ATP 1), PEBD/ATP(1)/AC/LM, e amostra controle ATP(1)/AC/LM não apresentaram variação significativa na resistência à tração, uma vez que os valores de resistência à tração e módulo elasticidade foram de aproximadamente 1,4 e 11,2 MPa, respectivamente. Já a mesma blenda sem a presença do LM, PEBD/ATP(1)/AC, apresentou valores maiores de resistência à tração e módulo elasticidade, de 9,0 MPa e 136,3 MPa, respectivamente. Os dados indicam que a presença do LM causa uma redução nos valores das propriedades mecânicas.

Para a blenda com 60% de ATP (ATP 2) com AC e LM, PEBD/ATP(2)/AC/LM, frente à mesma blenda sem a presença de LM, PEBD/(ATP(2)/AC, a variação dos valores de resistência à tração e módulo elasticidade não foram tão abruptos. As amostras PEBD/ATP(2)/AC/LM e PEBD/(ATP(2)/AC apresentaram valores de resistência à tração de 8,3 e 5,5 MPa e, de módulo elasticidade de 92,0 e 121,4 MPa, respectivamente.

Quanto à ductilidade das amostras, os resultados para ambas blendas com 70 e 60% de ATP, ATP (1) e ATP (2), respectivamente, mostram a mesma tendência de redução do alongamento máximo quando o LM é incorporado. O alongamento máximo reduziu de 62,4 para 18,2 mm/mm nas amostras PEBD/ATP(1)/AC e PEBD/ATP(1)/AC/LM, e de 28,4 para 7,9 mm/mm, respectivamente.

Estes resultados são muito interessantes pois evidenciam que o LM pode ter atuado como agente plastificante, uma vez que sua presença causou redução das propriedades mecânicas, característica esperada de aditivos plastificantes, os quais são usados para oferecer maior deslizamento entre as moléculas das formulações.

Tabela 2 – Módulo de Elasticidade (E), Elongação máxima (ϵ_{\max}) e tensão de ruptura ($\sigma_{\text{rup.}}$).

Amostras	E (MPa)	ϵ_{\max} . (mm/mm)	$\sigma_{\text{rup.}}$ (MPa)
PEBD/ATP(1)/AC/LM	11,2 ± 7,4	18,2 ± 1,2	1,3 ± 0,2
ATP(1)/AC/LM	10,5 ± 2,1	55 ± 2,2	1,4 ± 0,1
PEBD/ATP(1)/AC	136,3 ± 4,6	62,4 ± 7,1	9,0 ± 2,4
PEBD/(ATP(2)/AC	121,4 ± 2,9	28,4 ± 1,5	8,3 ± 0,9
PEBD/ATP(2)/AC/LM	92,0 ± 5,7	7,9 ± 3,4	5,5 ± 1,4

Fonte: Autores, 2017

Além do ensaio mecânico de resistência à tração foram realizadas análises de DSC. De acordo com a literatura a temperatura de fusão (T_m), evento endotérmico, do PEBD é entre 110° e 125°C,¹⁵ e do Amido termoplástico é aproximadamente 140°C¹⁶. Os resultados obtidos de DSC tanto para ATP como para PEBD estão dentro do que afirma a literatura, 139.26 °C e 114.18°C, respectivamente, como mostrado na Fig. 1. Embora o polietileno seja um dos polímeros de grande potencial para formar blendas com o amido termoplástico, a sua baixa polaridade propicia a formação de blendas imiscíveis.¹⁷ A adição de agentes compatibilizantes, tal como o AC, é realizada para aumentar o grau de miscibilidade de blendas de PE/ATP atuando na redução da tensão interfacial dos polímeros envolvidos.¹⁸ Na Fig. 1 é mostrado as curvas das blendas PEBD/ATP(1)/AC e PEBD/ATP(2)/AC.

A curva de DSC da amostra PEBD/ATP(1)/AC mostra dois eventos endotérmicos, T_m , em 116°C e outro mais sutil em 131,7°C. Estes eventos são referentes aos componentes da blenda PEBD e ATP, porém o deslocamento dos picos, de forma a se aproximarem, evidencia a configuração de blendas parcialmente miscíveis. A curva da amostra PEBD/ATP(2)/AC apresenta somente um evento endotérmico, caracterizado por um pico largo, o qual abrange a região dos dois picos observados na amostra PEBD/ATP(1)/AC. E ainda, a Fig. 2 mostra a blenda PEBD/ATP(2) frente à mesma blenda com o AC, PEBD/ATP(2)/AC. Cálculo realizado a partir da integração da área do pico de fusão forneceu os valores de entalpia, teor de calor de transição, de 165,8 e 261,3 J/g para as amostras PEBD/ATP(2) e PEBD/ATP(2)/AC, respectivamente. Portanto, estes dados mostram que o AC foi eficiente como agente compatibilizante da blenda PEBD/ATP atuando no aumento da coesão entre as fases da blenda.

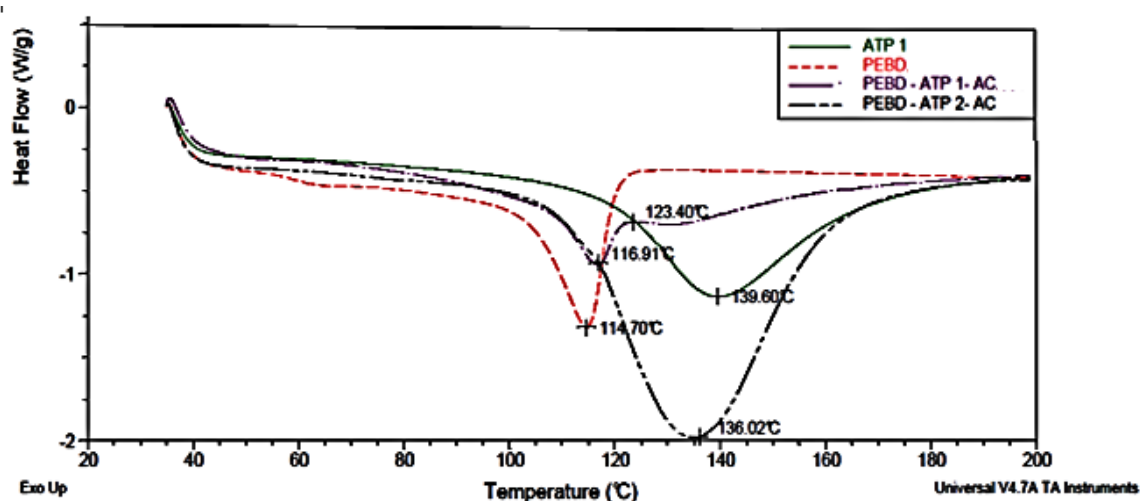
¹⁵ COUTINHO, 2003

¹⁶ SCHELEMMER, 2010

¹⁷ GRIFFIN, 1977

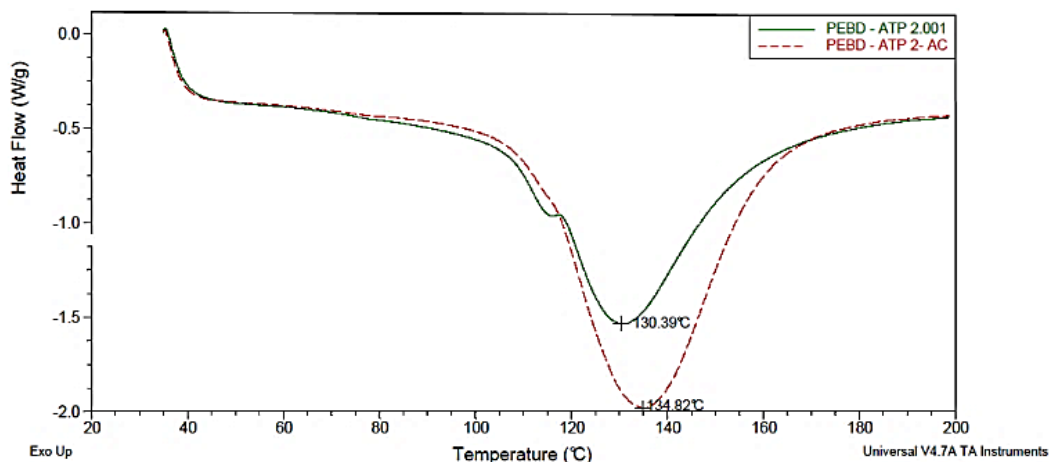
¹⁸ GOMES, 2014

Figura 1 - Análise de DSC das amostras ATP(1); PEBD; PEBD/ATP(1)/AC e PEBD/ATP(2)/AC.



Fonte: Autores, 2017.

Figura 2 - Análise de DSC das amostras PEBD/ATP(2) e PEBD/ATP(2)/AC.



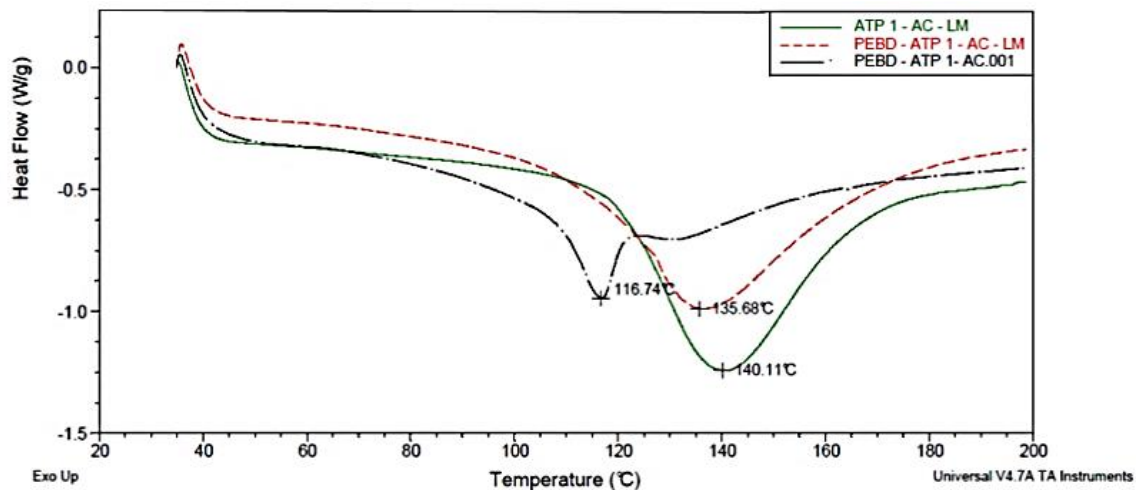
Fonte: Autores, 2017.

Na Fig. 3 são mostradas as curvas de DSC da blenda PEBD/ATP(1)/AC/LM e, amostras controle PEBD/ATP(1)/AC e ATP(1)/AC/LM. A curva da amostra PEBD/ATP(1)/AC já foi mostrada na Fig. 1 e foi colocada na Fig.3 somente para fins de comparação. A energia necessária correlacionada com o teor de calor da transição, entalpia, referente aos eventos endotérmicos foi calculada pela área dos picos. As amostras PEBD/ATP(1)/AC/LM e PEBD/ATP(1)/AC apresentaram valores de entalpia de 110 J/g, 149 J/g, respectivamente. Estes valores indicam que a formulação com o LM apresentou menor energia para fundir, entalpia de fusão, o que corrobora com os indícios encontrados nos testes mecânicos de que o LM pode estar atuando como plastificante. Espera-se que com o efeito plastificante do LM

Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

ocorra redução da temperatura e tempo de residência de processamento, devido à redução de energia para fundir.

Figura 3 - Análise de DSC das amostras ATP(1)/AC/LM; PEBD/ATP(1)/AC/LM e PEBD/ATP(1)/AC.



Fonte: Autores, 2017.

5. Considerações finais

A blenda de PEBD/ATP com AC e LM foi obtida com êxito. As análises de resistência mecânica à tração, módulo elasticidade, alongação e tensão à ruptura, indicam que o LM atuou como plastificante na blenda, devido à redução nas propriedades mecânicas quando o LM é adicionado à blenda. As análises de DSC mostraram que o AC atuou como um bom compatibilizante da blenda PEBD/ATP, para a qual os sugerem que tenha passado de uma configuração imiscível para parcialmente miscível. A entalpia relacionada com o evento endotérmico temperatura de fusão corroboraram com os resultados do teste mecânico, devido a ter mostrado redução da entalpia quando o LM foi incorporado, efeito esperado para aditivos com características plastificantes. Além disso, os resultados mostram que as amostras de PEBD/ATP/AC /LM e ATP/AC /LM apresentaram módulos elasticidade muito próximos, fato muito atraente para elaboração de embalagem com atividade antibacteriana, atribuída ao LM, a partir de filme polimérico de fonte renovável e biodegradável (ATP).

Referências

- CARVALHO A. J. F. *Monomers Polymers and Composites from Renewable Resources*. Oxford. Elsevier. 2008, 321-342.
- COUTINHO F.; MELLO I., et. al. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2003, 13(1), 1-13
- DIAS, J.R. JOSIELE DIAS DA ROSA, *Atividade repelente e sistemas nanoestruturados desenvolvidos com Limoneno*. Revisão2010.
- DOAK, K. W. – “ETHYLENE POLYMERS”. EM: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G.; MENGES, G. – “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, John-Wiley & Sons, New York , Volume 6 (1986).
- GOMES R. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- GRIFFIN, G. J. L. *Synthetic Resin Sheet Material*. 1977, 4.
- GUINESI, L. et al. *Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures*. *Thermochimica Acta*, Amsterdam. v. 447, p. 190-196, 2006.
- Leão A. L.; L. H. Tan. *Biomass and Bioenergy*. 1998, 14, 83-89.
- LEE S. Y.; CHOI J.; *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59, 387.
- MARTINS, G. A. S. - “*Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos*” – Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A. – agosto (1999).
- SANTOSA B. P., *Preparação e Caracterização Físico – Química de complexos de inclusão de Limoneno em α e β -ciclodextrina*. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão 2014.
- SCHLEMMER D.; M. Sales; I. Resck. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2010, 20(1), 6-13.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.. *Química Orgânica*. 9 ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008, v.2.
- VALDEJÃO, R. G.; JANSON, J. A. *Propriedades dos amidos e suas aplicações básicas na indústria papeleira*. O Papel, São Paulo, p. 50-61, Agosto, 1996