

MATERIALES POLIMÉRICOS Y ADHESIVOS SOSTENIBLES BASADOS EN SOJA

R. A. RUSECKAITE¹, E. M. CIANNAMEA¹, F. I. ALTUNA¹, M. F. SAGÜES², J. F. MARTUCCI¹,
C. SAUMELL² P. M. STEFANI^{1*}

¹Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, JB.Justo 4302, 7600 –
Mar del Plata, Argentina. TE: 54 223 4816600, *e-mail: roxana@fi.mdp.edu.ar

² Area Parasitología, Universidad Nacional del Centro, Campus Universitario, B7000GHG
Tandil, Argentina

Introducción

La crisis en el costo del petróleo sumada a las nuevas regulaciones internacionales ha impulsado la búsqueda de materiales biogénicos capaces de reemplazar una fracción de los polímeros sintéticos en aplicaciones masivas. Los biopolímeros como los triacilglicéridos y las proteínas se presentan como una alternativa atractiva para cumplir dicho rol. Las proteínas de soja poseen reconocidas propiedades que las hacen aptas para el diseño de películas para aplicaciones en envasado, cosmética, farmacia, etc. El aceite de soja de gran producción en el país, no solo puede tener aplicaciones alimenticias sino también, convertirse en productos como el biodiesel y modificarse químicamente para transformarse en una materia prima reactiva de aplicación en el desarrollo de resinas y espumas poliméricas de alto valor agregado. Asimismo, la reconocida adhesividad de las proteínas de soja las convierte en potenciales adhesivos de bajo impacto ambiental capaces de sustituir a las resinas sintéticas en aplicaciones específicas como es el mercado de los aglomerados y laminados.

El objetivo del presente trabajo es ilustrar algunas aplicaciones de productos derivados de la soja en el desarrollo de materiales poliméricos con propiedades y aplicaciones industriales masivas con la capacidad potencial de reemplazar a sus equivalentes sintéticos.

Materiales y métodos

Concentrado de proteína de soja (CPS, Solcom s 110, Cordis S.A.); aceite de soja epoxidado (ASE, Unipox); glicerol (GLI, Anhedra); almidón dialdehído polimérico (ADP, Sgima-Aldrich); anhídrido metil-tetrahidroftálico (AMTHF, Distaltec); 1-metilimidazol (1-IM, Distaltec); resina sintética epoxi (DGEBA, Distaltec); microbalones huecos de vidrio K15 (MB, 3M Argentina); esporas de *D. flagrans* provistas por el laboratorio de Parasitología de la Fac. Cs. Veterinarias (Tandil); cáscara de arroz (CA); y otros agentes químicos todos calidad analítica.

Adhesivos y Aglomerados:: Los adhesivos se obtuvieron por dispersión de CPS en agua destilada o NaOH 1 N, denominados UCPS y ACPS, respectivamente. Los aglomerados se procesaron de acuerdo a trabajos previos del grupo (Leiva et al., 2007; Ciannamea et al., 2010).

Resinas y Espumas: Las matrices y espumas sintácticas basadas en ASE se obtuvieron siguiendo la metodología de Altuna et al, (2010 y 2011).

Películas: Las películas se prepararon por *casting*; disolución del CPS en solución de pH 10, agregando 0-50% GLI (base seca de CPS) y 0-10% de almidón dialdehído polimérico (ADP) como agente de entrecruzamiento (Ciannamea et al., 2011) y posterior evaporación a temperatura ambiente. Para las películas con esporas las mismas se incorporaron en la etapa inicial de mezclado. Posteriormente se estabilizaron a 65 % humedad relativa (HR).

Resultados

Adhesivos de Concentrado de Proteína de Soja y Aglomerados.

Algunas proteínas como la gelatina, la caseína, β -lactoglobulinas y las proteínas de soja se utilizaron como adhesivos durante la primera mitad del siglo XX hasta la irrupción de los polímeros sintéticos, tales como las resinas urea-formaldehído (UF) y fenol – formaldehído (FF), debido a su excelente relación performance /costo (Woll et al., 2005). Sin embargo la demanda de adhesivos derivados de recursos renovables, mas sostenibles y exentos de formaldehído (compuesto orgánico volátil) ha estimulado el desarrollo de formulaciones basadas en proteínas con propiedades competitivas con las de los adhesivos sintéticos (Cheng et al., 2004; Wool et al., 2005). En el presente trabajo, se han producido adhesivos a partir de concentrado de proteína de soja (CPS) con aplicación en aglomerados de media densidad. Como sustrato lignocelulosico se utilizó la cascara de arroz (CA) con la intención de minimizar el impacto sobre la madera forestada y así obtener aglomerados ambientalmente sostenibles. En una primera etapa se obtuvieron aglomerados utilizando la CA lavada y dispersiones de CPS en agua destilada (UCPS) y en NaOH 1N (ACPS) como adhesivos. Se compararon las propiedades mecánicas (modulo de ruptura (MOR), modulo de elasticidad (MOE) y resistencia interna (IB)) y físicas (hinchamiento (S) y absorción de agua (WA)) de los aglomerados obtenidos con estos adhesivos proteicos con las correspondientes a UF y FF comerciales. El tratamiento alcalino sobre CPS (ACPS) mejoró la adhesión con CA resultando en aglomerados con propiedades físicas y mecánicas comparables con las de los producidos con UF. La menor resistencia a la humedad de los aglomerados con soja comparados con el de FF, se compensa con el hecho de ser ambientalmente sostenibles y exentos de formaldehído. Estos aglomerados son aptos para ser aplicados en ambientes cerrados donde la resistencia a la humedad no es un requerimiento indispensable (Leiva et a., 2007).



Figura 1. Aglomerados basados en CA y adhesivos de CPS.

A fin de incrementar la adhesión CA-adhesivo, se modificó químicamente la CA por tratamiento con NaOH y NaOH seguido de peróxido de hidrógeno, con el objetivo último de reducir la absorción de humedad. Ambos tratamientos resultaron eficaces en la remoción parcial de las hemicelulosas, lignina y sílice de CA, como se evidenció por termogravimetría. Se estudió la dependencia de las propiedades mecánicas (MOR, MOE e IB) y físicas (WA y S) con los tratamientos realizados sobre CA. Los aglomerados obtenidos a partir de CA tratada con NaOH seguido de peróxido de hidrogeno y ACPS presentaron el mejor grupo de propiedades finales, alcanzado los estándares recomendados por la ANSI/A208.1 para paneles de media densidad de grados M1, M2 y MS. Sin embargo no se logró superar la restricción de hinchamiento en ambiente húmedo, que es de solo 8% (Ciannamea et al., 2010). También se recurrió a la modificación química de los adhesivos, con el objetivo de reducir su hidrofiliidad; obteniendose una disminución significativa mediante modificación con NaOH y ácido bórico (Ciannamea et al., 2009). Es interesante destacar que los paneles CA-CPS (Figura 1) no han sufrido ataque microbiológico luego de 5 años de estar en condiciones normales de laboratorio.

Resinas Epoxi Termorrígidas Semisintéticas a Partir de Aceite de Soja Epoxidado

Los aceites vegetales y sus derivados han sido identificados como potenciales fuentes de materias primas en la producción de polímeros para distintas aplicaciones. Además de disminuir la dependencia con los recursos fósiles, esta estrategia permite dar mayor valor agregado a los residuos de la industria aceitera, lo que implica un impacto económico positivo. Los aceites vegetales son triacilglicéridos de ácidos grasos que pueden tener distintos grupos

funcionales en su cadena lo que permite funcionarlos a fin de producir sustratos más activos en distintas reacciones de polimerización (Wool et al., 2005). El aceite de soja epoxidado (ASE) presenta anillos oxirano en su estructura que pueden polimerizar fácilmente en presencia de sustancias nucleófilas como aminas, ácidos y anhídridos, entre otras (Altuna et al., 2011). Las resinas epoxi tienen un amplio mercado en aplicaciones estructurales, adhesivos, electrónica, etc, por lo que el uso de componentes biogénicos en su formulación rendirá materiales mas compatibles con el medio ambiente. En este sentido, se desarrollaron resinas epoxi termorrígidas por reemplazo parcial de DGEBA por aceite de soja epoxidado (ASE), utilizando anhídrido metiltetrahidroftálico (AMTHF) como agente de entrecruzamiento y 1-metilimidazol (1-MI) como iniciador. Se analizó el efecto de reemplazar cantidades crecientes de DGEBA (sintético) por ASE sobre las propiedades térmicas, mecánicas en compresión, impacto y ópticas. Todas las formulaciones resultaron transparentes (Figura 2) a pesar de haberse evidenciado morfologías de fases separadas por microscopia electrónica de barrido. Se determinó que la fase dispersa no produce dispersión de la luz debido a que posee un índice de refracción similar al de la fase continua (Altuna et al., 2011).

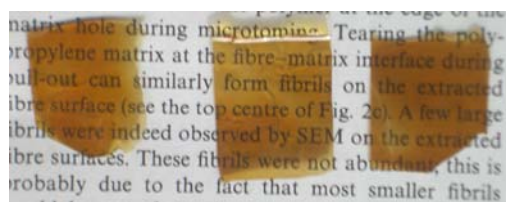


Figura 2. Aspecto macroscópico de las resinas DGEBA-ASE (Altuna et al., 2011)

La formulación con 40% de ASE registró un modulo en estado vítreo un 7% menor que el de la resina 100%DGEBA sintética, una temperatura de transición vítrea (T_g) solo 11°C menor y un incremento del 38% en la resistencia al impacto sin pérdida de la transparencia y con el beneficio de ser más ambientalmente sostenible que las completamente sintéticas (Altuna et al., 2011).

Espumas sintácticas

Las espumas sintácticas son sistemas bifásicos formados por una matriz polimérica y una refuerzo de esferas huecas, en general vidrio. La matriz debe cumplir ciertos requerimientos como mantener una viscosidad adecuada durante el procesamiento que permita una dispersión homogénea de los balones, tiempos de gelación controlados, poca retracción luego de curado, bueno mojado y adhesión con el refuerzo (Altuna et al. 2010). Las matrices epoxi sintéticas cumplen tales requisitos, por lo que se propuso obtener espumas sintácticas con las matrices DGEBA-ASE previamente producidas. Las espumas se obtuvieron con todas las formulaciones de copolímeros DGEBA-ASE y una fracción volumétrica de MB de 0.55. Se realizó la colada asistida por vacío lo que disminuyó considerablemente la porosidad alcanzada, siendo menor que la de otras espumas sintácticas basadas en epoxi informadas en la literatura. Los resultados de propiedades en flexión y compresión revelaron que la resistencia disminuyó con el incremento de ASE en la formulación. Una tendencia similar se observó en el modulo en flexión y en la T_g . Los resultados permiten inferir que puede reemplazarse hasta un 60% de DGEBA por el componente biogénico ASE en la formulación, sin alterar significativamente las propiedades térmicas y mecánicas de las espumas producidas (Altuna et al 2010).

Películas para Envasado con Liberación Controlada de Principios Activos

La mayoría de los materiales poliméricos utilizados en envases de alimento provienen de polímeros derivados del petróleo. La reducción de los recursos fósiles así como el incremento fluctuante en el precio del petróleo es un nuevo problema que debe enfrentar la industria plástica. Esta situación ha permitido identificar una necesidad urgente de desarrollar estos

mismos materiales poliméricos pero a partir de recursos renovables, como derivados de la biomasa. Las proteínas de soja se presentan como candidatos atractivos a suplir al menos en parte a los polímeros sintéticos ya que: generan películas fácilmente, poseen excelentes propiedades de barrera a los gases y aromas, son de bajo costo, de origen renovable y potencialmente biodegradables, lo que las hace compatibles con muchas estrategias de disposición final de residuos, disminuyendo así el impacto sobre el medioambiente. Estas proteínas pueden recuperarse del residuo de la industria aceitera lo que redundaría en doble beneficio: materiales biodegradables y mayor valor agregado para un desecho agro-industrial. Con el objetivo de producir películas para envasado alimenticio y/o dispositivos de liberación controlada de principios activos, se sintetizaron y caracterizaron películas basadas en CPS plastificadas con GLI y entrecruzadas con ADP. Las películas obtenidas presentaron un espesor promedio de 155 micrones, con una coloración amarillada característica de la formación de bases conjugadas de Schiff, lo que confirmó que se había producido una reacción de entrecruzamiento (Figura 3). A mayor contenido de ADP, mayor porcentaje de entrecruzamiento, evidenciado por el incremento en la intensidad de color y la reducción en la tasa de materia soluble total (MST).

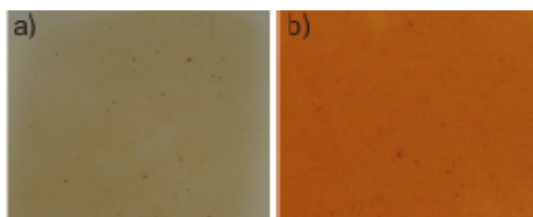


Figura 3. Películas (a) CPS control (b) CPS- 5% ADP

Las propiedades en tracción revelaron que la adición de 5% y 10% de ADP a CPS-30GLI indujo una mejora significativa en los valores de la resistencia (TS), módulo elástico (E) y humedad en equilibrio (HE), sin modificar significativamente la elongación. A mayores contenidos de ADP y GLI prevaleció la acción plastificante de ambos polihidroxilados combinados con el agua absorbida, reduciendo los valores de TS y E. La película con 30%GLI/5%ADP presentó las mejores propiedades para el campo de envasado (Ciannamea et al., 2011) y se utilizó como vehículo de liberación de clamidosporas de *Duddingtonia flagrans* que es un antagonista natural de nematodos parasitarios en rumiantes (Sagües et al., 2011). Las mismas se probaron *in vitro* en agua destilada y el líquido ruminal a 39°C. La película control (sin esporas) alcanzó el equilibrio alrededor de las 4 hs, mientras que la que contenía esporas absorbió más líquido y más rápido. La adición de esporas parece incrementar la absorción de probablemente debido a una mayor cantidad de poros generados en la película. Los ensayos preliminares de recuento de esporas determinaron una liberación del alrededor de un 0.21 % luego de 6 hs (Ciannamea et al., 2011).

Bibliografía

- ALTUNA F.I., ESPÓSITO L.H., RUSECKAITE R.A., STEFANI P.M. 2010. Syntactic foams from copolymers based on epoxidized soybean oil. *Composites: Part A*, 41: 1238-1244.
- ALTUNA F.I., ESPÓSITO L.H., RUSECKAITE R.A., STEFANI P.M. 2011. Thermal and Mechanical Properties of Anhydride-Cured Epoxy Resins with Different Contents of Biobased Epoxidized Soybean Oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 120: 789-798.
- CHENG E., SUN X., KARR G.S. 2004. Adhesive Properties of Modified Soybean Flour in Wheat Straw Particleboards. *Composites: Part A*, 35: 297-302
- CIANNAMEA E.M, MARTUCCI J.F., STEFANI P.M., RUSECKAITE R.A 2009. Adhesivos basados en concentrado de proteína de soja químicamente modificados. V Argentine-Chilean Polymer Simposium, P1C22.
- CIANNAMEA E.M., STEFANI P.M., RUSECKAITE R.A. 2010 a. Medium-density particleboards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives. *Bioresource Technology*, 101: 818-825

CIANNAMEA E.M., SAGUES M.F., STEFANI P.M., SAUMELL C., RUSECKAITE R.A. 2011 Películas basadas en concentrado de proteína de soja con potencial aplicación de hongos nematofagos. ISAM/CONAMET 2011, 18-21 octubre, Rosario (aceptado presentación oral).

LEIVA P., CIANNAMEA E., RUSECKAITE R.A., STEFANI P.M. 2007. Medium-Density Particleboards from Rice Husk Soybean Protein Concentrate. Journal of Applied Polymer Science, 106: 1301-1306

SAGUES M.F., FUSE L., FERNANDEZ A., IGLESIAS L.E., MORENO F., SAUMELL C. 2011. Efficacy of an energy block containing D. Flagrans in the control of gastrointestinal nematodes of sheep. Parasitol Res. DOI 10.1007/s00436-011-2302-y

WOOL R.P., SUN S.X. 2005. Bio-based polymer and composites. Burlington: Elsevier Academic Press.