

Bio-adhesivos a base de concentrado proteico de soja y montmorillonita: propiedades reológicas y térmicas

Alejandro Bacigalupe ^{1,2*}, Alejandra M. Fernández Solarte ^{3,4}, Mariela A. Fernández ^{3,4}, Rosa M. Torres Sánchez ^{3,4}, Patricia Eisenberg ^{2,5}, Mariano M. Escobar ^{1,4}

1: Centro de Caucho, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445 (B1650WAB), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

2: Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (UNSAM-3iA), 25 de Mayo y Francia (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

3: Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), CIC-CCT-La Plata, Camino Centenario y 506 (CC.49) (B1897ZCA), M. B. Gonnet, Argentina.

4: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917 (C1033AAJ), Buenos Aires, Argentina.

5: Centro de Plásticos, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445 (B1650WAB), San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*abac@inti.gov.ar

ABSTRACT

Arcilla del tipo montmorillonita (MMT) fue incorporada, en diferentes concentraciones, para mejorar el rendimiento de un bio-adhesivo a base de concentrado proteico de soja (SPC). Todas las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos X, Reología, Análisis Termogravimétrico, Microscopía Electrónica de Barrido y Adhesión en seco y húmedo. El análisis reológico indica que la incorporación hasta un 3 % en peso no modifica la reología del SPC, mientras que la viscosidad aumenta considerablemente para porcentajes mayores o iguales al 5 % debido a una fuerte interacción entre MMT y la proteína. La temperatura de descomposición de SPC aumenta con la adición de MMT debido a que genera un camino tortuoso que dificulta la difusión de los productos volátiles. La adición mayor a 5 % en peso condujo a la formación de aglomerados, que fueron verificados mediante las micrografías obtenidas por SEM. Por otra parte, la rugosidad de la superficie fracturada de la matriz puede explicar la disminución de la adhesión neta entre las nanopartículas y la proteína.

1. INTRODUCCIÓN

Los adhesivos a base de petróleo, cómo la urea formaldehído (UF) son ampliamente utilizados en la producción de tableros de aglomerados debido a su alta adhesión y bajo costo. Sin embargo, durante su utilización y post producción, se emite formaldehído. Por otra parte, la futura escases del petróleo hace suponer un aumento en los costos y una disminución en la disponibilidad de las materias primas.

Los materiales a base de proteína de soja no emiten gases tóxicos. Sin embargo, las propiedades adhesivas de estos productos deben ser mejoradas para alcanzar los valores de los adhesivos convencionales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

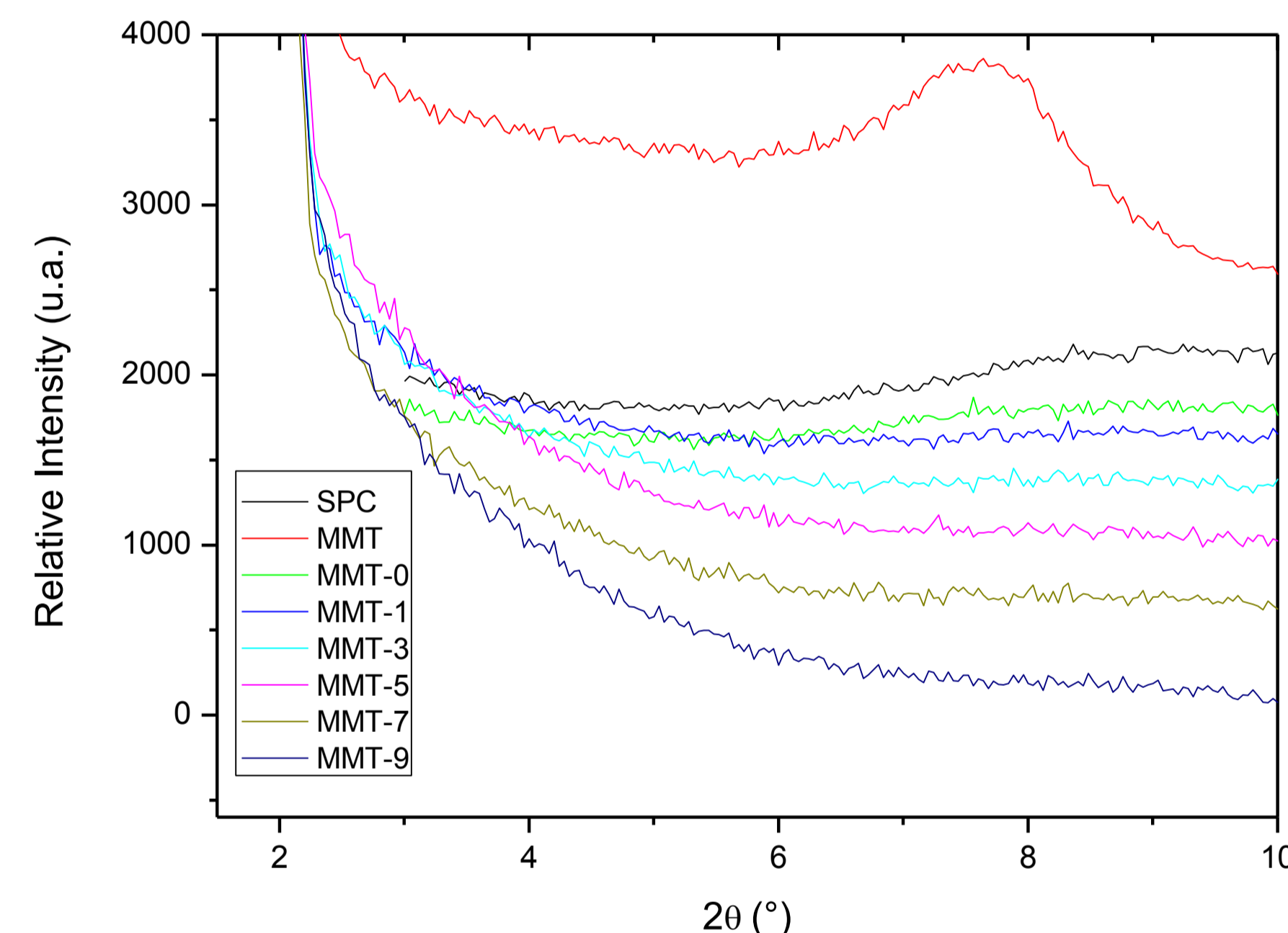


Fig. 1a. Patrones de difracción por rayos X de los adhesivos formulados.

El análisis por DRX de los adhesivos no muestra ningún pico significativo en el rango 2θ desde 1 hasta 10° indicando que la proteína no posee una estructura cristalina, y también implica un alto grado de intercalación de las laminillas de la arcilla dentro de la matriz (Fig. 1b) (Cheng y Zhang, 2006).

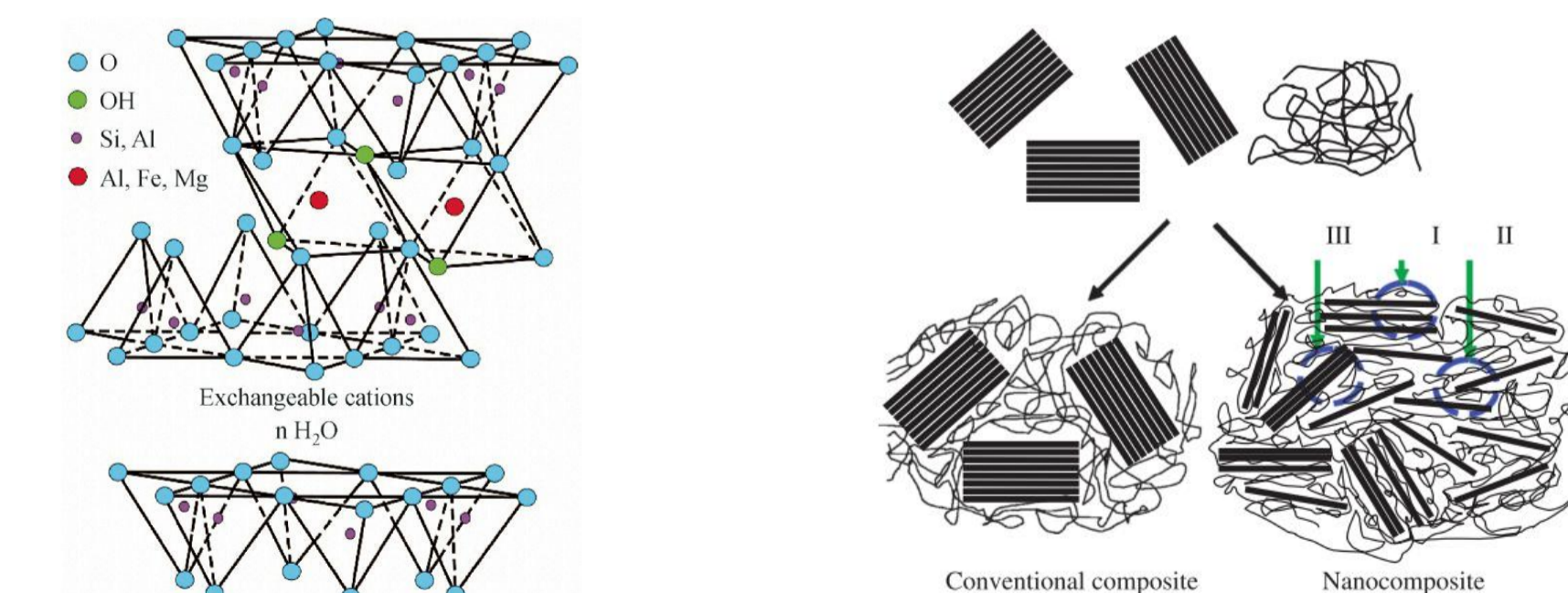


Fig. 1b. Estructura química de la montmorillonita y posibles morfologías de los nanocompuestos.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron Bio-nanoadhesivos mediante la dispersión de MMT en una matriz SPC.

El estudio por DRX, SEM y Reología confirmó buena intercalación de la arcilla a bajas concentraciones. Por otra parte, las nanopartículas mejoraron la adhesión en húmedo del adhesivo de soja. Este fenómeno puede atribuirse al incremento de las propiedades barrera debido a la presencia de laminillas intercaladas de MMT.

El estudio termogravimétrico confirmó que la presencia de MMT aumentó la temperatura de descomposición mediante la creación de una vía tortuosa que dificulta la difusión de los productos volátiles.

Finalmente, la incorporación de porcentajes más altos de montmorillonita conduce a la formación de aglomerados, que se evidencia por el aumento de la viscosidad y la rugosidad de la superficie de fractura de la matriz. Este comportamiento disminuye la adhesión en húmedo de los nanocompuestos a valores similares del adhesivo sin nanopartículas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales compuestos fueron preparados mezclando 20 g de SPC en 154 g de agua a pH 12, y a continuación se incorporó Cloisite® Na en diferentes concentraciones (desde 0 hasta 9 %)

La dispersión de MMT fue estudiada por DRX, SEM y Reología. El comportamiento térmico fue estudiado por TGA/DTA. La adhesión, en seco y húmedo, fue comparada por análisis de varianza (ANOVA). Las muestras fueron analizadas por el Test de Tukey para comparación por pares con un nivel de significancia de p<0.05.

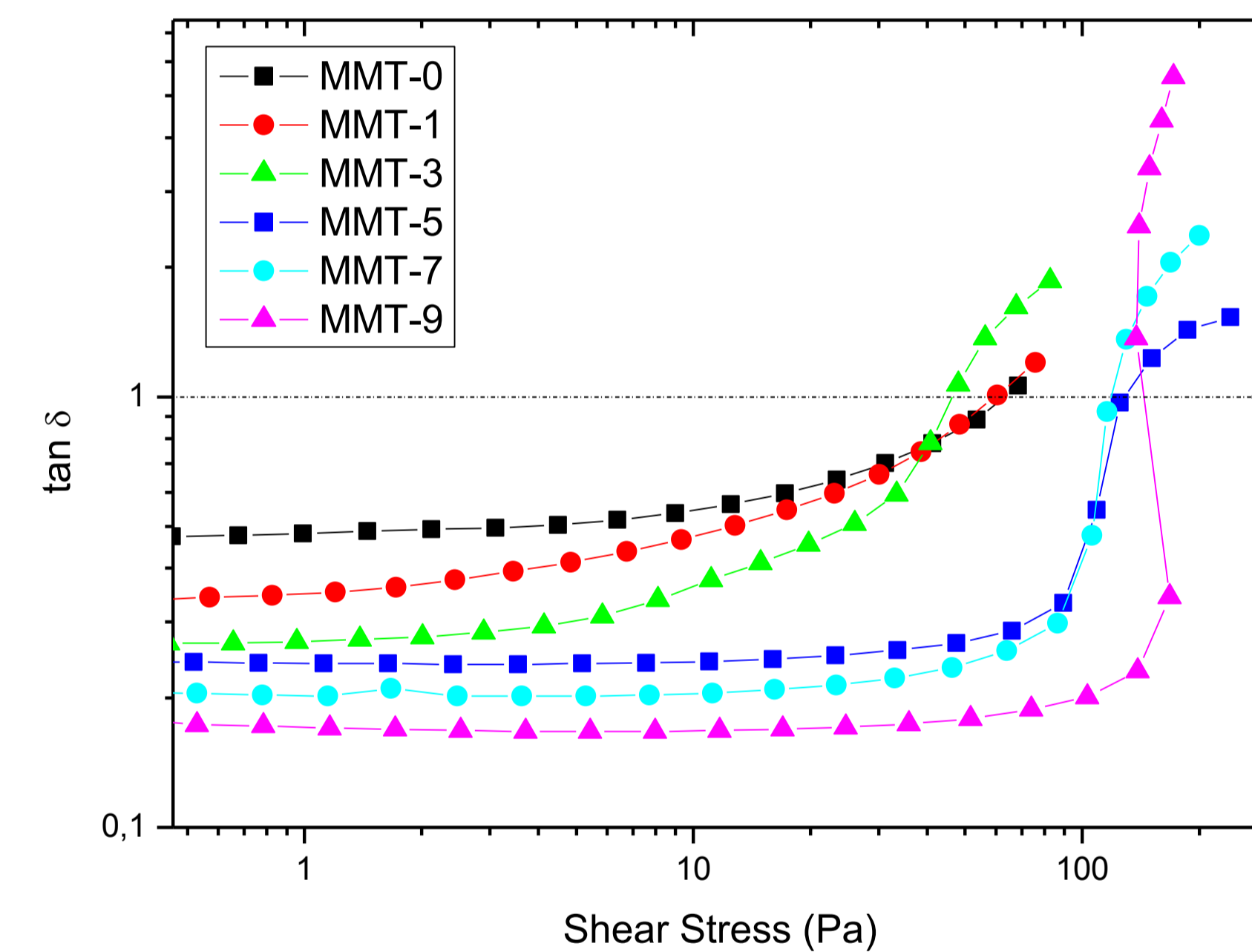


Fig. 2. Efecto de la tensión de corte sobre tan δ de los adhesivos con diferentes proporciones de MMT.

El estudio reológico indica que la incorporación de altos porcentajes de MMT genera un aumento en el módulo de almacenamiento. Este fenómeno se traduce en un incremento en la energía necesaria para esparcir el adhesivo, y dificulta el proceso de aplicación. Por otro lado, MMT-1 y MMT-3 presentan un comportamiento similar a la suspensión sin arcillas, demostrando que la incorporación de bajos porcentajes de MMT no afecta la capacidad de fluir, mojar y penetrar en la superficie rugosa del sustrato, y funcionar como un ancla.

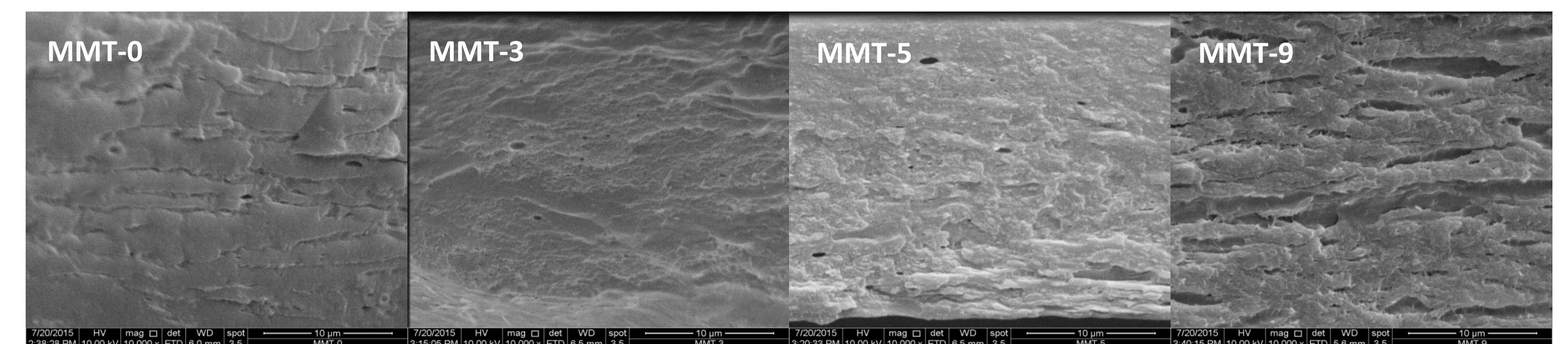


Fig. 3. Micrografías SEM de las superficies fracturadas de los bio-adhesivos

Las micrografías SEM de la superficie fracturada de MMT-0 y MMT-3 son homogéneas y lisas. Sin embargo, se observa un aumento en la rugosidad para muestras que contienen mayor cantidad de MMT. La modificación de la rugosidad de la superficie de fractura se podría atribuir a fuertes interacciones entre proteínas y nanopartículas.

Adhesivo	Adhesión en Seco (MPa)	Adhesión en Húmedo(MPa)	Temperatura de Descomposición (°C)
MMT-0	3.827 ± 0.376 a	2.933 ± 0.415 a	436.3
MMT-1	3.738 ± 0.612 a	3.621 ± 0.182 b	441.0
MMT-3	3.667 ± 0.367 a	3.404 ± 0.263 b	447.9
MMT-5	3.529 ± 0.481 ab	2.838 ± 0.221 a	462.8
MMT-7	3.165 ± 0.439 ab	2.855 ± 0.473 a	456.8
MMT-9	2.827 ± 0.421 b	2.845 ± 0.325 a	455.8

Tabla 1. Propiedades adhesivas y temperaturas de descomposición de los bio-adhesivos (Valores medios y desviaciones estándar. Los promedios en la misma columna seguidos por la misma letra no son significativamente diferentes)

La adición de 1 y 3 % de MMT produjo un aumento de la adhesión en húmedo, lo que indica una mejora de las propiedades barrera del bioadhesivo. La mejora en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos se puede atribuir a la relación de aspecto de la arcilla, junto con una buena afinidad entre la MMT y el polímero (Zeng et al., 2005).

Las temperaturas de descomposición obtenidas por DTA muestran mayor estabilidad térmica de la proteína en presencia de MMT. Este Comportamiento resulta beneficioso en aplicaciones industriales que requieren altas temperaturas de trabajo (Liu et al., 2015).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Unidad para el Cambio Rural (UCAR PIA 14034) del Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca (MAGyP) por el apoyo financiero.

6. REFERENCIAS

- Chen, P. & Zhang, L. Interaction and properties of highly exfoliated soy protein/montmorillonite nanocomposites. *Biomacromolecules* **7**, 1700–6 (2006).
- Liu, H., Li, C. & Sun, X. S. Improved water resistance in undecylenic acid (UA)-modified soy protein isolate (SPI)-based adhesives. *Ind. Crops Prod.* **74**, 577–584 (2015).
- Zeng, Q. H., Yu, a B., Lu, G. Q. & Paul, D. R. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 1574–1592 (2005).