

INFLUENCIA DO ÓLEO EXTRAÍDO DA BORRA DO CAFÉ NO POLI(CLORETO DE VINILA)

Lindomar A. da Silva¹, Kátia A. da Silva Aquino^{1*}, Elmo S. Araujo¹, Eduardo R. Abath²,
José M. dos Santos Filho²

1. Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Brasil. Correo electrónico: aquino@ufpe.br.

2. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Brasil

Recibido: Diciembre 2014; Aceptado: Julio 2015

RESUMO

O Poli(cloreto de vinila) (PVC) é considerado um dos polímeros mais versáteis devido a possibilidade em receber diferentes aditivos para aplicação em diversos setores da sociedade. Suas aplicações vão desde tubulações rígidas até artefatos médicos que passam por processo de esterilização. Quando esterilizado via radiação gama suas estruturas moleculares sofrem modificação resultando em dois efeitos principais; a cisão ou reticulação na cadeia principal. Essas modificações estruturais demonstram tendência para a degradação das propriedades do material. Sendo assim, o estudo de métodos para estabilização deste polímero se faz necessário. Nesta direção, esta pesquisa tem como objetivo avaliar a ação do óleo extraído da borra de café como agente estabilizante na matriz do PVC. A utilização desse descarte como estabilizante evita a contaminação do meio ambiente, além de evitar modificações estruturais do PVC utilizado em artefatos médicos. O PVC comercial, na forma de corpo de prova, contendo óleo da borra de café (OBC), em concentração de 0,50% foi investigado. As amostras foram irradiadas com radiação gama de uma fonte de cobalto 60, na temperatura ambiente e na presença de ar atmosférico. Foram analisadas neste estudo as interações entre o óleo e PVC, pelo espectro de FTIR; a influência do óleo nas propriedades mecânicas da matriz de PVC, utilizando ensaios de tração e a alteração na massa molar viscosimétrica.

Palavras chave: PVC, borra do café, irradiação gama.

ABSTRACT

Commercial Poly(vinyl chloride) (PVC) containing oil extracted from coffee grounds (OCG) at concentrations of 0.50 wt% were investigated. The samples were irradiated with gamma radiation (⁶⁰Co) at room temperature and air atmosphere. The interactions between oil and PVC were found in the FTIR spectra and influence of the oil in the mechanical properties of PVC matrix was discussed in this study. In addition the viscosity molar mass of systems also were available.

Key words: PVC, vegetal oil, gamma irradiation

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas têm-se visto um aumento significativo no consumo de café e, conseqüentemente, um aumento na geração de resíduos provenientes de tal prática. A borra do café contém óleos que podem prejudicar o solo, assim, são necessárias alternativas para o tratamento ou aplicação da borra de café que seja viável tecnicamente e economicamente. A composição da borra de café é muito complexa apresentando uma ampla variedade de compostos químicos, sugerindo que este resíduo pode ser utilizado para várias aplicações. *Kondamudi et al.* [1] indicaram uma possível rota de valorização desses resíduos que foi a produção de açúcares a ser fermentado para a produção de bioetanol que pode ser utilizado como combustível ou para qualquer outra finalidade devido ao seu elevado teor de lignoceluloses. *Caetano et al.* [2] descobriram que a borra de café

apresenta um teor de óleo na ordem de 10–20% em massa, podendo ser utilizado como biodiesel. Além disso, o etanol pode ser utilizado em conjunto com a fração de lipídios extraídos do café para a produção de biodiesel por meio de uma reação de transesterificação [2]. Ou seja, a maioria das aplicações viáveis encontra na literatura para a borra do café está direcionada para o seu uso na produção de biocombustíveis.

Por outro lado, o PVC é um polímero que é utilizado para diversas aplicações desde embalagem de alimentos, tubulações rígidas e até dispositivos médicos, sendo este último esterilizado por irradiação gama para sua aplicação. No entanto, quando os sistemas poliméricos são submetidos a esterilização por radiação gama (na dose de 25 kGy) suas estruturas moleculares podem sofrer modificações, principalmente como resultado da cisão na cadeia principal e/ou os efeitos de reticulação [3]. Ambos os processos coexistem e qualquer um pode ser predominante em função não só da estrutura química do polímero, mas também sob as condições (temperatura, ambiente, da taxa de dose, etc.) que a irradiação é realizada. Em especial o PVC, a reticulação e a cisão na cadeia principal que ocorrem durante a irradiação pode levar a mudanças bruscas nas suas propriedades físicas [4–6]. *Vinhas et al.* [4] relataram a ação radioprotetora de um estabilizador foto-oxidante comum, um HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*), em filmes de PVC plastificado com DEHP (di-2-etilhexil ftalato). Os autores acreditam que o aditivo HALS atuou interrompendo a reação de propagação oxidativa na eliminação do radical cloro formado na radiólise do PVC.

Neste estudo propomos uma nova aplicação para o óleo extraído da borra do café (OBC). Os nossos estudos anteriores mostram que o OBC, a 0,5 w/w%, atua como um aditivo no processo de estabilização radiolítica PVC só que na forma de filmes [5]. Para o estudo em escala industrial. Corpos de prova de PVC contendo OBC foram produzidos pela indústria *Braskem* e posteriormente foram expostas a radiação gama. Os corpos de prova de PVC/OBC foram expostos à radiação gama e foram estudados os efeitos da radiação sobre a massa molar viscosimétrica e as propriedades mecânicas do sistema. As interações entre o OBC e o PVC também foram discutidos neste estudo.

MATERIAIS E METODOS

Amostras de borra de café e extração do óleo. As amostras da borra de café foram obtidas de residências localizadas em *Recife/PE, Brasil*. As amostras foram desidratadas a uma temperatura de 60°C durante 24 h. Após secas, foram armazenadas a temperatura de 18°C até utilização.

A extração do óleo da borra do café já seca foi realizada num aparelho de *Soxhlet*, utilizando n-hexano como solvente, durante 2 h. O solvente foi removido por rota evaporação a 50°C. Após o

processo o óleo foi mantido ao abrigo da luz a 18°C até o processamento.

Preparação das amostras do PVC. Corpos de prova de 3 mm de PVC e PVC com a adição de 0,5 w/w% de OBC foram preparadas pela *BRASKEM, Brasil*.

Análises viscosimétricas. A determinação da massa molar viscosimétrica média (M_v) do PVC e do PVC/OBC irradiado e não irradiado foi realizada por meio da técnica de viscosimetria. Esta técnica permite calcular a M_v usando os tempos e efluxo de soluções poliméricas diluídas e a tradicional relação de *Mark–Houwink–Sakurada* [3]. Foram preparadas soluções de concentração de 0,6 g·dL⁻¹ das amostras utilizando o tetrahidrofurano (THF) como solvente, as soluções ficaram em agitação magnética por 48 h. Após a agitação utilizou-se um viscosímetro tipo *Ostwald* (75 mm) para medir os valores dos tempos de efluxo das soluções e do solvente em banho termostático na temperatura de 25°C.

Irradiação das amostras. As amostras de PVC e PVC/OBC foram expostas a radiação gama de uma fonte de ⁶⁰Co (taxa de dose de 6,13 kGy/h) na dose de 25 kGy (dose de esterilização) na presença de ar atmosférico e a temperatura aproximadamente 27°C.

Caracterização FTIR. O espectro de infravermelho das amostras do PVC e PVC/OBC foram obtidas por espectroscopia na região do infravermelho por *Transformada de Fourier* (FTIR), equipamento *Bruker–IFS66* no modo transmitância, na região entre 4.000–400 cm⁻¹, 75 escaneamentos com resolução de 4 cm⁻¹. Foi realizada a técnica *Attenuated Total Reflection* (ATR).

Propriedades mecânicas. As propriedades de tração das amostras foram determinadas utilizando a norma D-882 da ASTM realizadas em uma máquina *Instron* IMIC, DL-500 N, com velocidade de garra igual a 10 mm/min. O testes foram realizados a temperatura ambiente (≈ 27°C) e os resultados apresentados no presente estudo são de uma média de quatro amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Óleo extraído da borra do café. O teor de OBC obtido do café (*Coffea arabica L*) foi de 10% e são comparáveis com outros óleos vegetais comerciais como o óleo obtido da soja (11–25%) [7].

Análise viscosimétrica. As medidas viscosimétricas estão resumidas na Tabela 1 e mostram que sem a presença do óleo há um aumento na massa molar viscosimétrica do PVC controle em torno de 4% quando irradiado. Este resultado significa que o efeito principal da radiação na matriz é o de reticulação, ou seja, redes tridimensionais estão sendo formadas pela interação da radiação com as moléculas de PVC. Por outro lado, com a adição do óleo ao sistema, os valores da massa molar

viscosimétrica das amostras irradiadas e não irradiadas não apresentam diferenças significativas, tendo seus valores dentro do desvio padrão calculado, ou seja, não há alteração aparente na massa molar do polímero o que indica uma proteção total da matriz pelo óleo. Não há estudos sobre a ação do óleo da borra do café com estabilizante radiolítico e duas possíveis rotas podem ser consideradas: a) a molécula de óleo atua capturando o radical cloro formado durante a irradiação e que é capaz de promover o processo de reticulação do polímero ou b) o óleo atua como um *quencher*, ou seja, captura a energia da radiação e a transforma em energia aceitável para o sistema. Outros experimentos são necessários para que se possa conhecer o mecanismo de proteção do OBC na matriz do PVC.

Tabela 1. Massa molar viscosimétrica do PVC e do PVC/OBC irradiado e não irradiado.

<i>Sistema</i>	<i>Dose kGy</i>	<i>Massa molar viscosimétrica g/mol</i>
PVC	0	24.337 ± 220
	25	25.270 ± 361
PVC/OBC	0	25.718 ± 371
	25	25.218 ± 206

Análise das propriedades mecânicas. Os resultados das propriedades mecânicas do PVC e PVC/OBC (0,5 w/w%) para amostras irradiadas e não irradiadas estão resumidos na Tabela 2. As propriedades estudadas foram alongamento na ruptura (AR) e módulo de elasticidade (ME).

A primeira observação interessante está na redução do valor do ME encontrado para as amostras de PVC. O material usado para produzir as amostras está na grade de aplicação para a confecção de catéter. Assim, a baixa rigidez e o alto alongamento indicam características importantes para tal aplicação.

Analisando os sistemas não irradiados pode-se observar que tanto PVC quanto o PVC/OBC apresentaram valores semelhantes de ME. Este resultado indica que não há influência do OBC na rigidez do PVC. No entanto, verificou-se um aumento de 12% no valor AR nas amostras de PVC/OBC. A possível explicação para isso é que na estrutura do PVC existe uma forte atração do tipo dipolo-dipolo como resultado das interações eletrostáticas entre o átomo de cloro de uma cadeia de polímero (polo negativo), e o átomo de hidrogênio de uma outra molécula de polímero (polo positivo). Estas interações podem ser enfraquecidas por interações entre o PVC e o OBC que promovem a diminuição da densidade nos pontos de entrelaçamentos das moléculas de polímero.

Este efeito altera algumas propriedades do polímero como o aumento nos valores de AR [8]. Os resultados de FTIR que serão discutidos neste estudo corroboram com nossas conclusões sobre a ação do OBC na propriedade AR do PVC.

Tabela 2. Efeitos do OBC e da radiação gama nas propriedades mecânicas do PVC.

<i>Systems</i>	<i>Dose kGy</i>	<i>ME kPa</i>	<i>AR %</i>
PVC	0	106 ± 2	296 ± 28
	25	107 ± 1	293 ± 6
PVC/OBC	0	103 ± 5	337 ± 42
	25	106 ± 5	292 ± 11

Para os filmes de PVC irradiados a 25 kGy não foram encontrados uma diminuição de forma significativa nos valores ME, contudo uma diminuição de 13% na propriedade AR foi encontrada. Estes resultados indicam que do ponto de vista mecânico, o polímero apresenta uma boa resistência à irradiação. Por outro lado, os resultados viscosimétricos obtidos das amostras de PVC/OBC mostraram que a radiação gama desempenha um papel importante no sistema e o efeito de reticulação pode ter ocorrido. O efeito de reticulação, obtido por irradiação gama, provoca o aumento do comprimento médio das moléculas de PVC. O peso molecular mais elevado faz com que as fibrilas sejam mais estáveis e, por conseguinte, não favorece a ruptura e o escoamento da força pode ocorrer no alongamento da amostra [8].

Resultados do FTIR. A espectroscopia FTIR foi utilizado para verificar a influência do OBC na molécula do PVC. A Figura 1a mostra os espectros de FTIR do PVC e PVC/OBC para as amostras não irradiadas na região de frequência entre 4.000–500 cm^{-1} . Alguns picos diferentes do PVC aparecem, o primeiro é um pico a 1.740 cm^{-1} que é característico do estiramento vibracional da ligação C = O para carbonila de lipídeos, ácidos carboxílicos e ésteres alifáticos [9]. Esse pico é atribuído às moléculas do óleo de café.

A região de frequência entre 1.000–600 cm^{-1} (Figura 1b) pode indicar a existência de interações específicas entre o PVC/OBC. Nesta região um novo pico é observado de valor igual a 743 cm^{-1} este é atribuído a vibração da ligação $-\text{CH}_2$ na molécula de óleo. Os triglicerídeos são os principais constituintes de óleos vegetais, assim é esperando a aparição de picos nesta região no espectro do PVC/OBC.

Na região da frequência entre 700–600 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento da ligação C–Cl da

molécula do PVC [10]. Ao comparar os espectros de PVC e PVC/OBC observa-se que o pico de frequência na região C-Cl é deslocado com a adição de OBC no sistema. Este resultado indica que podem existir interações intermoleculares entre as moléculas do PVC e do OBC. Assim, as alterações no espectro de PVC/OBC sugerem que a interação do OBC em moléculas de PVC ocorre ao grupo cloro (Cl). Resultados semelhantes foram encontrados nas amostras irradiadas e por isso não são apresentados neste trabalho. As interações específicas podem explicar a influência do óleo de café nos resultados das propriedades mecânicas de PVC.

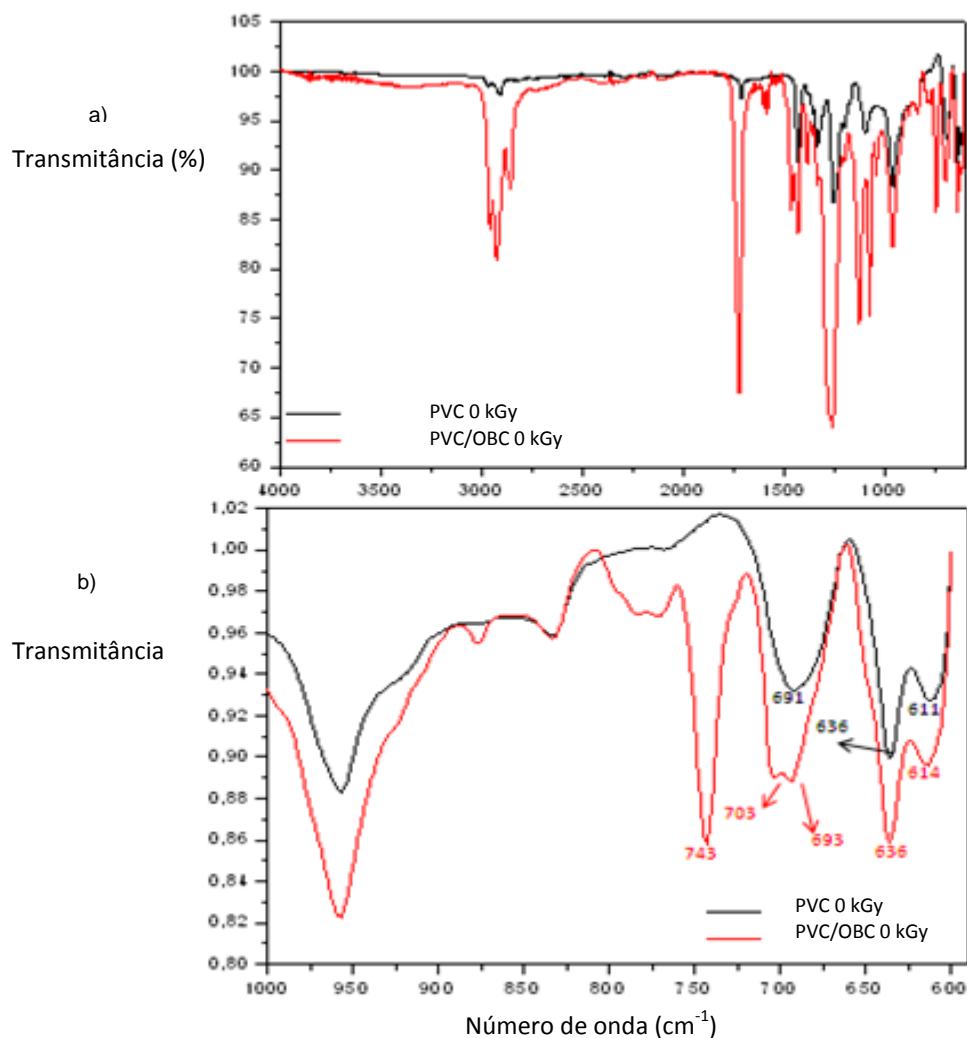


Figura 1. Espectro de FTIR do PVC e PVC/OBC. a) região entre 4.000 – 1.000 cm^{-1} e b) região entre 1.000 – 600 cm^{-1} .

CONCLUSÃO

Resíduos das indústrias alimentícias podem contribuir para a contaminação do meio ambiente e a borra do café é um dos contaminantes mais usuais, dado o grande consumo de café no

Brasil. Encontrar novas alternativas para tais resíduos é um desafio. Especialmente a borra de café, que possui 10% em media de óleos na sua composição, se tornou uma material prima interessante para a indústria de biocombustíveis. Contudo nosso trabalho apresenta outra perspectiva para o uso da borra do café. Conseguimos mostrar que, o óleo extraído da borra, pode ser um importante aditivo para matrizes poliméricas. Em especial o PVC, que é um polímero bem versátil, tem grande potencial para receber o óleo. Nossos resultados mostram uma excelente ação radioestabilizante do óleo da borra do café, sem alterar suas propriedades mecânicas. Nossas descobertas significam a ação de um novo aditivo sustentável para a indústria de polímeros.

Agradecimentos. Gostaríamos de agradecer a BRASKEM–Brasil por todo apoio a nossa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] Kondamudi N, Mohapatra SK, Misra M “Spent coffee grounds as a versatile source of green energy”, *J. Agri. Food Chem.*, **56** (24), 11757 (2008)
- [2] Caetano NS, Silva VFM, Mata TM “Valorization of Coffee Grounds for Biodiesel Production”, *Chem. Engin. Transac.*, **26**, 267 (2012),
- [3] Charlesby A “*Atomic radiation and polymers*”. Pergamon Press, New York USA (1960)
- [4] Vinha GM, Souto–Maio RM, Almeida YMB, Neto BB “Radiolytic degradation of poly(vinyl chloride) systems”, *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 431 (2004)
- [5] Lima TA, Aquino KAS, Araújo ES “*Effect of oil extracted from coffee grounds in the radiolytic stabilization of PVC*”. International Nuclear Atlantic Conference – INAC, Recife, 2013
- [6] Dole M “*The Radiation Chemistry of macromolecules*”. Academic Press, New York USA (1973)
- [7] Vinha GM, Souto–Maio RM, Almeida YMB “Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinyl chloride)”, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 429 (2004)
- [8] Guillet J “*Polymer photophysics and photochemistry*”, Cambridge University Press, New York USA (1985)
- [9] Tavares MK, Pereira RGFA, Nunes CA, Pinheiro ACM “Espectroscopia no infravermelho médio e análise sensorial aplicação à detecção de adulteração de café torrado por adição de cascas de café”, *Quim. Nova*, **35**, 1164 (2012)
- [10] Beltrán M, Marcilla A, Garcia JC, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1135 (1997)