



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE DE BLENDS CONTENDO PCL, PLA E PHB

Alessandra Luiza de Lemos(D)<sup>1\*</sup> Geovana de Avila Bockorny<sup>1</sup>; Ruth Marlene Campomanes Santana<sup>2</sup>; André Luis Catto<sup>2</sup>; Nei Sebastião Domingues Jr.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Artecola Indústrias Químicas Ltda., Rodovia RS 239, nº 5801, Campo Bom, RS, Brasil - [Alessandra.Lemos@artecola.com.br](mailto:Alessandra.Lemos@artecola.com.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS - PPGE3M – Brasil

**Resumo:** Polímeros biodegradáveis são uma alternativa para substituir os plásticos tradicionais, que apresentam curta vida útil (produtos descartáveis) e que normalmente não são reciclados. O policaprolactona (PCL), o poli (ácido láctico) (PLA) e o poli (hidroxibutirato) (PHB) são os polímeros biodegradáveis mais conhecidos. Neste trabalho foi avaliada a degradação de blends binários com estes polímeros quando expostos a envelhecimento natural, no período de setembro a dezembro de 2013. Foram preparadas blends utilizando PCL como polímero padrão, a proporção mássica das blends foi 80/20 PCL/PLA e PCL/PHB utilizando extrusão como método de mistura. Os corpos de prova foram obtidos por compressão térmica. A caracterização das blends antes e após degradação foi realizada por gravimetria, DSC, monitoramento de CO<sub>2</sub> e microscopia óptica no período avaliado. Resultados mostraram que todas as blends apresentaram degradação ao intemperismo natural devido a perda de massa, um aumento do seu grau de cristalinidade (Xc) e o aumento do CO<sub>2</sub> gerado.

*Palavras-chave:* polímeros biodegradáveis, blends, PCL, PHB, PLA.

### STUDY OF THE BIODEGRADABILITY OF BLENDS WITH PCL, PHB AND PLA

**Abstract:** Biodegradable polymers are an alternative material to replace traditional plastics, which have a short shelf life (disposable products) and normally they are not recyclable. The poly ( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL), poly lactic acid (PLA) and poly hydroxybutyrate (PHB) are the most known biodegradable polymers. In this work was evaluated the degradation of binary blends with these polymers when exposed to natural weathering in the period September-December 2013. In preparation of the blends remained as standard polymer pure PCL and underwent comparative analysis PCL / PLA and PCL / PHB blends mass ratio for both 80/20, which were prepared by extrusion. The characterization of the blends was performed by gravimetry, DSC and CO<sub>2</sub> monitoring and optical microscopy in the study period. Results showed that all blends had the natural weathering degradation due to weight loss, an increase in the degree of crystallinity (Xc) and the increase in CO<sub>2</sub> generated.

*Keywords:* biodegradable polymers, blends, PCL, PHB, PLA.

### Introdução

Materiais poliméricos estão muito presente no cotidiano, a enorme quantidade de resíduos produzido nas cidades tornou-se um sério problema, estimulando a substituição por polímeros naturais biodegradáveis, alvo das pesquisas atuais<sup>[1-3]</sup>. Os biopolímeros podem ser polímeros biodegradáveis sintetizados de fontes petroquímicas (policaprolactona), monômeros baseados em biomassa (poli(ácido láctico), agro-polímeros obtidos de biomassa fracionada (polissacarídeos) e poliésteres, em geral, por fermentação de biomassa (polihidroxialcanoato – PHA)<sup>[4]</sup>. A proposta do presente estudo foi examinar o efeito do envelhecimento natural na degradação de blends binárias (PCL/PLA e PCL/PHB), analisando sua perda de massa, grau de cristalinidade (Xc) e a biodegradação em solo. Visa-se assim estudar a possibilidade de utilização destes polímeros para uso em embalagens descartáveis, com ciclo de vida curto quando comparado a polímeros convencionais, sendo mais ambientalmente corretos<sup>[5,6]</sup>.

### Experimental

O PCL é um poliéster linear com massa molar média de 50.000 g.mol<sup>-1</sup> e temperatura de fusão de 60°C; o PHB utilizado foi Biocycle 1000 Fe-149/1 da empresa PHB Industrial S/A, com

temperatura de fusão de 175°C e massa molar média de 420.000 g.mol<sup>-1</sup>; e, o PLA 7001D da Natureworks, com temperatura de fusão de 60°C e massa molar média de 129.000 g.mol<sup>-1</sup>. Todos foram fornecidos na forma de pellets. As composições das misturas realizadas foram as seguintes: PCL/PLA (80% de PCL e 20% de PLA) e PCL/PHB (80% de PCL e 20% de PHB).

As blendas foram confeccionadas em uma extrusora dupla rosca corrotante de laboratório, modelo CDR 22 - LD 40 – da empresa Extrusão Brasil. O perfil de temperatura foi de 90 a 110°C, para PCL/PLA e 90 a 170°C para a blenda PCL/PHB, com rotação de 30 a 40 rpm, levando em consideração a fração mássica do componente de maior % (PCL). Os materiais obtidos foram laminados em forma de filmes, com auxílio de extensor de 500 microns e chapa aquecida. O estudo da biodegradação das blendas de PCL/PLA e PCL/PHB em solo simulado foi realizado em câmara respirométrica, conforme ASTM D5338-11, monitorando semanalmente o CO<sub>2</sub> liberado. Nesta técnica é utilizada uma solução de NaOH para captura do CO<sub>2</sub>, com posterior precipitação na forma de BaCO<sub>3</sub> pela adição de solução saturada de BaCl<sub>2</sub>, sendo a soda excedente titulada com ácido clorídrico (HCl), obtendo assim a quantidade de CO<sub>2</sub> produzido. As propriedades térmicas foram obtidas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando equipamento Perkin Elmer modelo Jade DSC e software Pyris Series para o tratamento dos dados. Foram utilizadas taxa de 10°C/min e massa de amostra de aprox. 10,0 mg, sendo a faixa de temperatura usada de -80°C até 200°C, com isoterma de 3 minutos para as amostras. O ensaio de envelhecimento ao intemperismo natural (radiação UV, precipitação e temperatura média) foi obtido a partir do Clima Tempo Meteorologia, e são mostrados na Figura 1.

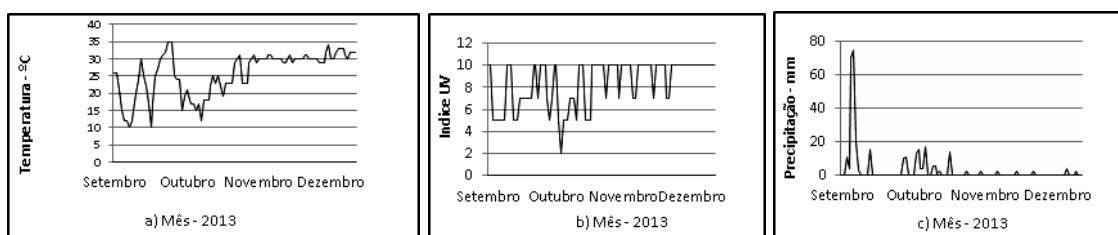


Figura 1 – Condições climáticas do envelhecimento natural no período de setembro a dezembro de 2013: (a) temperatura - °C; (b) índice de radiação UV e (c) total de chuva - precipitação (mm).

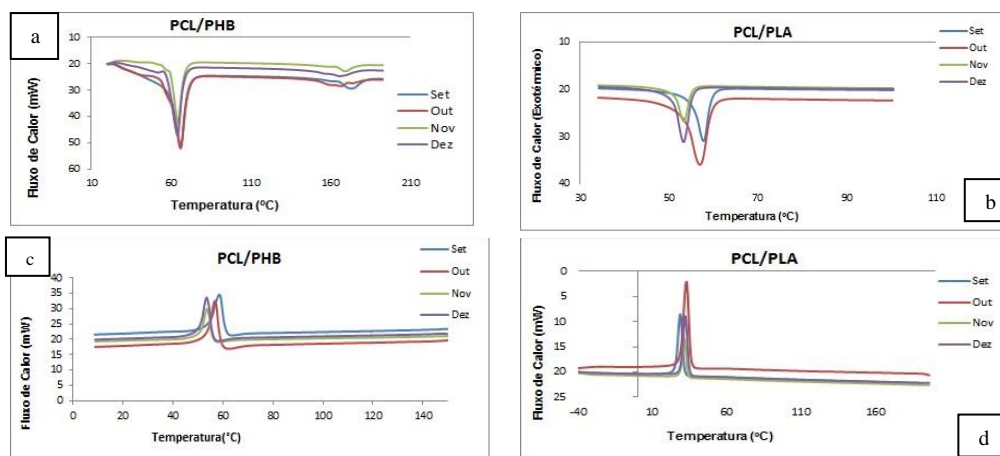
Os valores de cristalinidade foram obtidos utilizando a equação Eq.1 e os seguintes valores da entalpia de fusão para os materiais 100% cristalinos:  $\Delta H_{cmPCL} = 139,5 \text{ J/g}^{[7,8]}$ ,  $\Delta H_{cmPLA} = 106,1 \text{ J/g}^{[9]}$  e  $\Delta H_{cmPHB} = 146,0 \text{ J/g}^{[7]}$ .

$$\text{Grau de Cristalinidade} \quad X_c = \frac{\Delta H_{m_{amostra}}}{\Delta H_{m_{100\%c}} \times X_{PCL}} \times 100 \quad (1)$$

Sendo:  $X_c$ : grau de cristalinidade [%];  $\Delta H_m$ : entalpia de fusão [ $\text{Jg}^{-1}$ ];  $\Delta H_{m100\%c}$ : entalpia de fusão do PCL cristalino puro;  $X_{PCL}$ : fração, em massa, do PCL na blenda polimérica.

## Resultados e Discussão

Na Figura 2 são apresentadas as curvas obtidas por DSC no primeiro aquecimento das blendas PCL/PHB e PCL/PLA (Fig 2-a e Fig 2-b respectivamente) durante o envelhecimento natural, e nas Fig. 2-c e 2-d as curvas do resfriamento das respectivas blendas. Através das Fig. 2-a e 2-b observa-se para as duas blendas que as temperaturas de fusão diminuem com o aumento da exposição ao envelhecimento natural (meses de novembro e dezembro), apresentando temperaturas de fusão ( $T_f$ ) inferiores que as demais, principalmente para a blenda PCL/PLA, indicando uma possível maior degradação desta blenda após o período de intemperismo. Já nas Fig. 2-c e 2-d também se percebe uma redução da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) das blendas nos meses de novembro e dezembro de 2013.



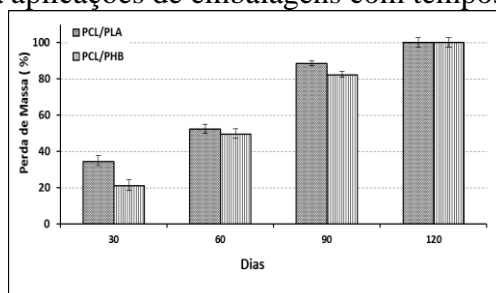
**Figura 2: Curvas do DSC das formulações: a e c) PCL/PHB e b e d) PCL/PLA**

Em relação ao grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das blendas (Tabela 1), observa-se um aumento significativo dos valores com o aumento do tempo de exposição. A literatura tem atribuído o aumento do grau de cristalinidade de biopolímeros semicristalinos pela reorganização das lamelas cristalinas e degradação da fase amorfa, após o período de exposição ao intemperismo natural [10-12].

**Tabela 1: Valores médios das propriedades térmicas e morfológicas das blendas binárias(em relação ao PCL) e polímeros puros.**

Amostra - Período (mês/ano)	$X_c$ (%)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
PCL - 09.2013	31,45	58,15	43,87
PCL - 10.2013	35,29	56,79	49,23
PCL - 11.2013	36,55	53,97	50,98
PCL - 12.2013	40,40	53,29	56,36
PCL/PLA - 09.2013	30,90	57,70	34,48
PCL/PLA - 10.2013	38,49	56,85	42,96
PCL/PLA - 11.2013	36,21	53,35	40,41
PCL/PLA - 12.2013	42,37	53,29	47,29
PCL/PHB - 09.2013	35,54	58,56	39,66
PCL/PHB - 10.2013	37,94	56,83	42,34
PCL/PHB - 11.2013	43,41	53,65	48,45
PCL/PHB - 12.2013	45,82	53,39	51,14

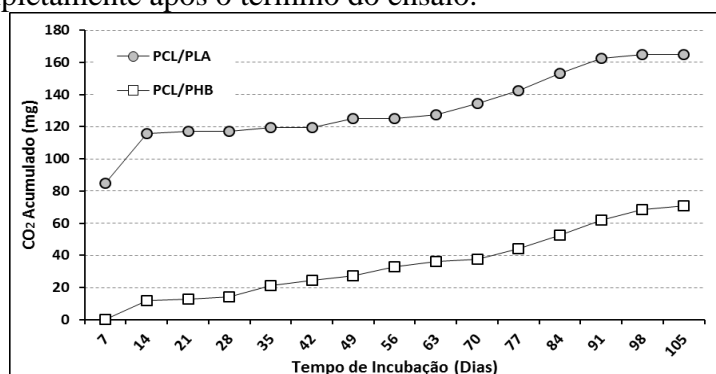
Através da análise térmica observa-se que blenda PCL/PLA mostrou-se mais susceptível ao envelhecimento natural do que a blenda PCL/PHB, com maiores valores de  $X_c$  e menores  $T_f$  e estabilidade térmica ao final do período avaliado. A perda de massa também foi maior na blenda PCL/PLA, quando comparada a PCL/PHB, como pode ser constatado na Figura 3. Com 30 e 60 dias de exposição ao envelhecimento natural as blendas PCL/PLA apresentaram maior perda de massa que a blenda PCL/PHB, mostrando sofrer um processo de degradação mais acelerado, porém com 120 dias de envelhecimento as duas blendas avaliadas apresentaram degradação total, mostrando bom potencial para aplicações de embalagens com tempos de vida útil mais curtos.



**Figura 3 – Comparação da perda de massa antes e após o período de envelhecimento natural.**

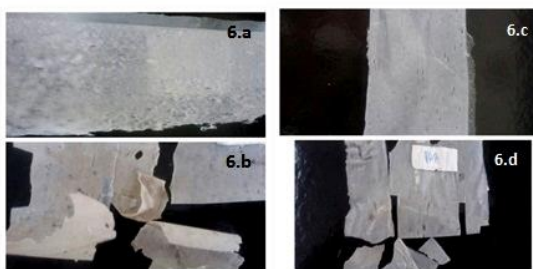
Por meio do ensaio de biodegradação respirométrico, foi monitorada a liberação de CO<sub>2</sub> acumulada das amostras em função do tempo, sendo mostrados na Figura 4.

A blenda PCL/PLA apresentou uma liberação de CO<sub>2</sub> superior à blenda PCL/PHB, com um início da metabolização por microrganismos no solo bem mais pronunciada, apresentando valores de 120 mg de CO<sub>2</sub> liberados já com 14 dias de ensaio. Ao final do período de teste (105 dias), apresentou valores de CO<sub>2</sub> acumulado acima de 160 mg, comparado aos 70 mg para a blenda PCL/PHB, indicando assim uma maior degradação da blenda PCL/PLA. Porém, as duas blendas foram decompostas completamente após o término do ensaio.



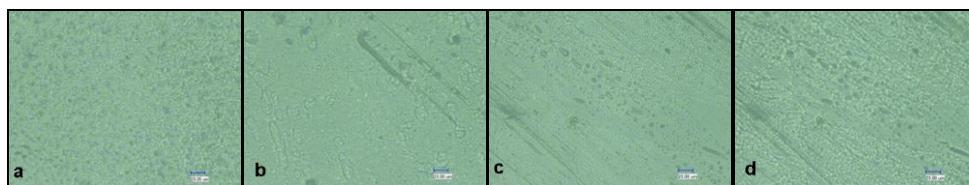
**Figura 4 – Liberação de CO<sub>2</sub> monitorada em função do tempo das amostras avaliadas.**

Na Figura 5 pode-se verificar a evolução da decomposição das blendas antes e após o envelhecimento natural. Observa-se que a blenda PCL/PHB apresentou uma menor degradação em relação à registrada pela blenda PCL/PLA. Estas diferenças na biodegradação destes materiais podem ser atribuídas a diferentes fatores, como o grau de cristalinidade e às estruturas químicas dos polímeros avaliados [3,13].



**Figura 5: Imagens das blendas: (a) PCL/PLA antes e (b) PCL/PLA após o envelhecimento natural; (c) PCL/PHB antes e (d) PCL/PHB após o envelhecimento natural.**

O ensaio de microscopia óptica para visualização das blendas PCL/PLA e PCL/PHB antes e após envelhecimento (Figura 6), mostra evidências da evolução da deterioração da superfície tanto na amostra PCL/PLA quanto na PCL/PHB através do aumento da rugosidade aparente das amostras, cavidades e sulcos mais pronunciadas quando comparadas com as imagens antes do envelhecimento natural [14].



**Figura 6: PCL/PHB antes do envelhecimento natural (a) e PCL/PHB após envelhecimento natural (b), PCL/PLA antes do envelhecimento natural (c) e PCL/PLA após envelhecimento natural (d).**

## Conclusões

A degradação das blendas ao longo dos meses foi evidenciada pelo aumento do Xc, da quantidade de CO<sub>2</sub> gerada e da perda de massa, assim como diminuição das Tf e Tc com maior

tempo de exposição ao envelhecimento natural. A análise microscópica antes e após o período de envelhecimento natural também evidenciou este processo de degradação. A blenda de PCL/PLA apresentou maior perda inicial de massa e liberação de CO<sub>2</sub>, comparada à blenda de PCL/PHB. Também pelas análises térmicas ficou destacado que a blenda com PLA é mais susceptível à degradação. Assim, para a escolha do melhor polímero para formar a blenda com PCL deve-se levar em conta qual a velocidade de degradação total ou parcial a qual é desejada. As condições de processamento também devem ser consideradas (devido a limitada janela de processamento termomecânico do PHB), a miscibilidade e a aplicação final da blenda. Porém, estes resultados se mostram promissores para novos trabalhos na área de materiais mais sustentáveis e para aplicações em embalagens com tempos de vida útil mais curtos.

### Agradecimentos

Os autores gentilmente agradecem a Empresas Arteccla, ao FINEP, ao Instituto Fraunhofer /IFAM – Bremen e a Escola de Engenharia - UFRGS LAPOL - Laboratório de Materiais Poliméricos, Processamento e Reciclagem Campus do Vale pelo apoio neste estudo.

### Referências Bibliográficas

1. PETCHWATTANA, Nawadon *et al.* Utilization of ultrafine acrylate rubber particles as a toughening agent for poly(lactic acid). **Materials Science and Engineering: A**, v.532, n.15, p.64-70, 2012.
2. PETINAKIS, Eustathios *et al.* Biogradation and thermal decomposition of poly(lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers. **Polymer Degradation and Stability**, n.95, p.1704 - 1707, 2010.
3. RAQUEZ, Jean Marie. *et al.* Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. **Progress in Polymers Science**, v.35, p.487-509, 2010.
4. SYKACEK, Eva *et al.* Extrusion of five biopolymers reinforced with increasing wood flour concentration on a production machine, injection molding and mechanical performance. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.40, n.8, p.1272-1282, 2009.
5. GONZALEZ, Fabíola Valadez *et al.* Biocomposites from abaca strands and polypropylene. Part I: Evaluation of the tensile properties. **Bioresource Technology**, v.101, n.1, p.9264-9271, 2010.
6. JAMSHIDIAN, Majid *et al.* Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v.9, n.5, p.552-571, 2010.
7. PATRÍCIO, Tatiana; BARTOLO, Paulo. Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process. **Procedia Engineering**: n.59, p.292 – 297, 2013.
8. BARBANTI, Samuel H. *et al.* Degradação acelerada de suportes poli(ε-caprolactona) e poli(D,L-ácido láctico-co-ácido glicólico) em meio alcalino. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.2, p.141-148, 2006
9. HUGHES, Jeremy; THOMAS, Ron; BYUN, Youngjae. Improved flexibility of thermally stable poly-lactic-acid. **Carbohydrate Polymers**, v.88, n.1, p.165-172, 2012.
10. TAKAYAMA, Tetsuo; *et al.* Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.4, n.3, p.255-260, 2011.
11. CONG, Do Van *et al.* A novel enzymatic biodegradable route for PLA/EVA blends under agricultural soil of Vietnam. **Materials Science & Engineering: C**, v.32, n.3, p. 558-563, 2012.
12. CAMPOS, Adriana de *et al.* Biodegradação de filmes PP/PCL em solo e solo com chorume. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.20, n.4, p.295-300, 2010.
13. Rosa, D. S. *et al.* – Avaliação da biodegradação de poli-β-(hidroxibutirato), poli-β-( hidroxibutirato-co-valerato) e poli(ε-caprolactona) em solo compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.12, n.4, p.311-317, 2002
14. MONTAGNA, Larissa S. *et al.* Induced degradation of polypropylene with na organic pro-degradant additive. **Journal of Materials Science and Engineering**, v.3, 2, p.123-131, 2013.