



# ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E REOLÓGICAS DE BIOMATERIAL COM MATRIZ DE PLA

Amanda Dantas<sup>1</sup>, Josiane Dantas Viana Barbosa<sup>1</sup>, Joyce batista Azevedo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Tecnologia SENAI Cimatec

E-mails: [adantas446@outlook.com](mailto:adantas446@outlook.com)

## RESUMO

O PLA (poli ácido lático) tem um alto módulo de elasticidade, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boas propriedades de moldagem. Sendo o polímero utilizado, obtido pela rota da fermentação, em que o amido de milho é convertido no ácido lático pela fermentação bacteriana usando a cepa do lactobacilo. Também foi estudado o Ecoflex (PBAT - co-poliéster poli butileno adipato co-teraftálico), por ser um termoplástico que pode ser extrudado para fazer filmes de alta resistência e totalmente biodegradável. Foi visto através de testes que o PLA tem o índice de fluidez de 12g/10min e o Ecoflex tem 6,18g/10min. Através das propriedades foi determinada uma junção do PLA com o Ecoflex e assim foi feita uma blenda. Foi realizado o ensaio de tensão de ruptura e visto que o material tem 20,30 MPa, podendo assim, através desta e outras propriedades, determinar a melhor forma de preparação do filme polimérico para aplicação humana.

## 1. INTRODUÇÃO

A seleção de polímeros utilizados na aplicação em sistemas biológicos é importante por fatores como composição química, resistência mecânica, porosidade, cristalinidade e biodegradabilidade do material. Sabendo que a dificuldade atual no mundo é o descarte de materiais, então é cada vez mais necessária a utilização de biodegradáveis para diversas funções. Podendo haver os polímeros naturais vindo de recursos naturais e os sintéticos que vem de processos petroquímicos. Os polímeros biodegradáveis podem ter quatro categorias: polímeros de biomassa, polímeros obtidos por produção microbial, polímeros quimicamente sintetizados usando monômeros obtidos de fontes renováveis os polímeros obtidos de recursos fósseis. Sendo o objeto de estudo o polímero biodegradável PLA, que é um poliéster sintetizado de monômeros bioderivados. Pode ser obtido pela via petroquímica em que o etileno na presença de oxigênio é transformado em acetaldeído, logo após em, lactonitrila, formando assim uma mistura racêmica opticamente inativa dos enantiômeros de levógiro (L) e dextrógiro (D). Ou obtido pela rota da fermentação em que através da biomassa do amido de milho passa pelo processo de hidrólise, logo após a glicose, fermentação e por final a purificação para chegar ao material. (Hartmann & Kaplan, 1998 citado por Garlotta, 2001)

O PLA é um polímero semi-cristalino da família dos poliésteres biodegradáveis e pode existir em duas formas opticamente ativas, sendo obtido através da fermentação. O isômero é 99,5% na forma L, ou seja, gira no plano de luz polarizada no sentido horário, logo tem como característica a alta cristalinidade e excelente resistência mecânica. Porém tem como desvantagem a transição dúctil para a frágil sob tensão. O



poli (ácido láctico) tem como característica a temperatura de transição vítrea (TG) de 55 °C e temperatura de fusão (TF) de 175 °C e precisa ser processado entre 185 °C e 190 °C. Esse material é degradado pela hidrólise sem a necessidade da presença de enzimas para catalisar o processo. É iniciada a degradação em temperatura acima de 200 °C pela hidrólise, pela cisão oxidativa da cadeia principal. Esse processo ocorre em duas etapas, sendo a primeira, a penetração e difusão das moléculas de água nas regiões amorfas do material e na sequência a cisão hidrolítica das ligações de ésteres. Na segunda etapa, a região amorfa está degradada e segue no centro dos domínios cristalinos. A degradação ocorre preferencialmente nas regiões amorfas e o aumento do grau de cristalinidade do material devido a formação de novos cristais através do rearranjo das cadeias de menor massa molar originadas do processo de degradação (Urayama et al, 2002).

O outro material estudado é o Ecoflex, um copoliéster poli (butileno adipato coteraftalato) – PBAT comercializado pela BASF. Um termoplástico de processamento similar ao polietileno de baixa densidade (PEBD), com melhores propriedades mecânicas. Sendo matéria prima para alguns plásticos compostáveis, ou seja, plástico que por meio de processos biológicos durante a compostagem origina dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa com outro material compostável (amido e celulose), não deixando nenhum resíduo visível ou tóxico. O Ecoflex é uma mistura de componentes para bioplásticos compostável, elástico, resistente e processável em equipamentos convencionais para polietileno. Pode ser extrudado para fazer filmes com alta resistência ao rasgo, tem um bom valor para permeabilidade do vapor d'água e totalmente biodegradável, tendo como característica a TG de - 30 °C e a TF entre 110°C e 115°C (Yamamoto et al, 2008).

Na formação das blendas, os polímeros devem ser misturados preferencialmente em uma extrusora de dupla rosca que provoca o cisalhamento, garantindo assim uma mistura homogênea. Porém há desvantagem de surgir ligações cruzadas ou degradação térmica do material no processo e para reverter essa situação é preciso adicionar agentes compatibilizantes, que são os copolímeros em blocos ou enxertados, melhorando assim a interação interfacial, diminuindo a tensão interfacial e assim favorecendo o grau de dispersão. O comportamento de equilíbrio de fases em uma mistura é controlada pela energia livre. A equação de energia livre de Gibbs determina que se a variação de energia livre da mistura ( $\Delta G$ ) for menor que zero, é miscível. Porém não é suficiente esta condição, é preciso que a segunda derivada de  $\Delta G$  seja maior que zero. A compatibilidade pode ser vista através dos testes de DSC e MEV.

Havendo fatores que influenciam a degradação como local do implante, solicitação mecânica, massa molar, distribuição da massa molar, composição química, cristalinidade, morfologia, energia livre da superfície, rugosidade da superfície, carga da superfície, pH e presença de aditivos. Sendo a influencia da porosidade e geometria de suporte polimérico é um dos fatores determinantes na velocidade de degradação e indução ao crescimento celular, tem como base que quanto maior o poro do material, maior a taxa de crescimento celular. Quando exposto aos fluidos do corpo, no início o material sofre hidratação e através hidrólise das ligações de ésteres, origina como produtos monômeros solúveis e não tóxicos. A degradação continua no processo biológico, por enzimas, ou clivagem hidrolítica passiva, tendo a perda de massa, diminuição de massa molar ponderal média e pela perda das propriedades mecânicas.

Além de todo o processo na escolha do material e tempo de degradação é necessário analisar no sistema de transporte a prevenção da eliminação rápida do organismo, redução da toxicidade sistêmica, estabilização e a otimização do metabolismo, direcionamento específico ao local alvo e os mecanismos de defesa.

## 2. METODOLOGIA

### MATERIAIS

Após revisão da literatura foi selecionado e utilizado o biopolímero poli(ácido láctico) – PLA, biodegradável fornecido pela Cargill-Dow, conhecido comercialmente como Nature Works e do tipo 2002D. Na Figura 1 encontra-se descrita a estrutura molecular do PLA.

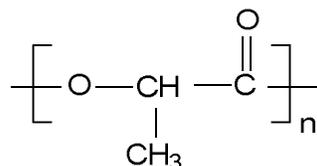


Figura 1 – Estrutura molecular do poli(ácido láctico).

Ainda neste estudo foi utilizado o poliéster biodegradável poli(butileno adipato co-tereftálico) - PBAT fornecido pela BASF, conhecido comercialmente como ECOFLEX® F BX 7011. Na Figura 2 encontra-se descrita a estrutura molecular do PBAT.

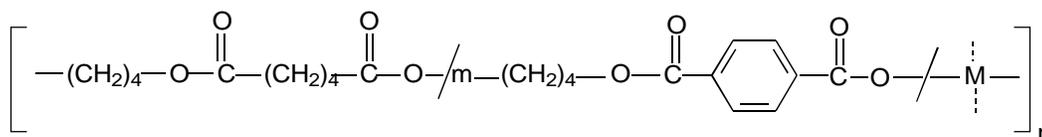


Figura 2 – Estrutura molecular do poli(butileno adipato co-tereftálico).

### PREPARAÇÃO DOS FILMES

Foram produzidos filmes de PLA puro 2002 D puro e foram variados 3 diferentes proporções de PBAT. Os filmes foram preparadas em extrusora de balão disponível no laboratório de polímeros do SENAI CIMATEC.



Figura 3 – Filmes obtidos por extrusão balão.

## CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para as amostras de PLA e PBAT foram realizadas em aparelho DSC 60H (marca Shimadzu) pertencente ao CT Gás/RN. As medidas foram realizadas na faixa de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , operando-se a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , vazão de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) de  $50\text{ mL}/\text{min}$ . Foi utilizado um porta amostra de alumínio fechado e o peso da amostra de aproximadamente  $5\text{ mg}$ .

## CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

Neste estudo também foram avaliados os valores de viscosidade por meio de um plastômetro modelo Kayeness INC, em um todo de acordo com a norma ASTM 1238 a  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4 observamos o termograma obtido para o PLA puro. Observamos as temperaturas características do polímero, conforme a Figura 1 abaixo.

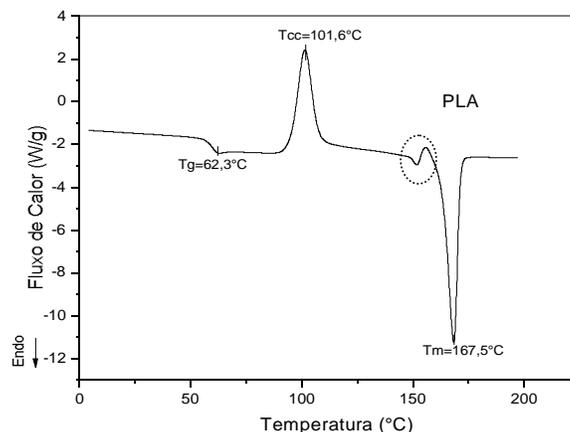


Figura 4 – Termograma obtido para a amostra de PLA 2002 D.

Pode-se observar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) e a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). Pode-se verificar na curva DSC que a  $T_g$  do poli(ácido láctico) se situa em torno de  $62,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Segundo Garlotta, (2001), este valor se situa na faixa de  $50 - 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As variações são justificáveis devido a diferença do equipamento e produto. Estudos frequentes reforçam que a  $T_g$  e a  $T_m$  do PLA são dependentes da massa molar, da pureza ótica, ou seja, do percentual de enantiômeros (Lévogiro - L ou Dextrógiro - D) na molécula de PLA.

A Figura 5 apresenta o termograma obtido para o PBAT está apresentado a curva DSC obtido para o PBAT sob aquecimento, onde é possível observar picos para a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ). Não foi possível calcular o grau de cristalinidade do copoliéster, pois não foi encontrada na literatura a entalpia de fusão para o PBAT hipoteticamente 100% cristalino.

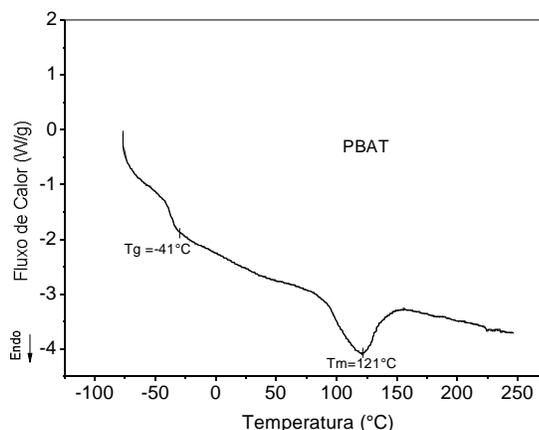


Figura 5 – Termograma obtido para a amostra de PBAT.

Na Figura 6 encontra-se apresentado a curva DSC obtida para a blenda de 50%PLA/50%PBAT sob aquecimento, onde é possível observar picos definidos para a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), para a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), e a temperatura de cristalização a frio ( $T_{cc}$ ) do PLA. Ainda é possível observar uma banda de fusão entre 100 – 125°C possivelmente referente à fusão do PBAT.

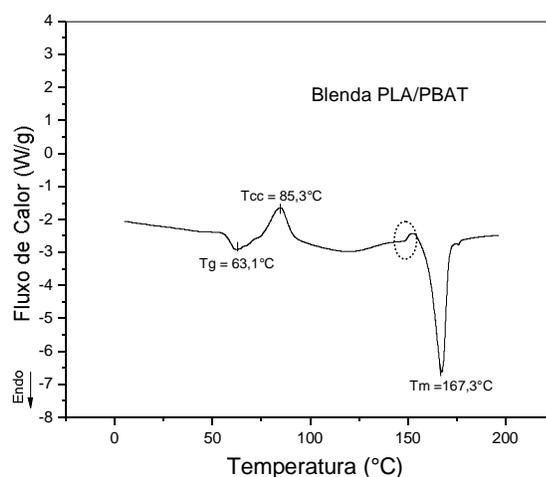


Figura 6 – Curva DSC da blenda PLA/PBAT.

Estudos realizados por Xiao et al, (2009) sobre o comportamento da cristalização do PLA puro e na presença da blenda de PLA/PBAT corroboram com os dados obtidos

nas curvas de DSC para o PLA puro, PBAT puro e para a blenda PLA/PBAT. O estudo mostra que o comportamento da blenda PLA(semicristalino)/PBAT(semicristalino) é fortemente dependente da composição desta e que o aumento da adição de PBAT na matriz de PLA diminui o valor da Tg do PLA e ao mesmo tempo reduz o pico de Tcc de cristalização influenciando diretamente nas propriedades finais da blenda. Ainda segundo o autor, comparando as curvas de DSC para o PLA puro e para a blenda PLA/PBAT, observa-se no caso da blenda a presença de dois picos de fusão para o PLA quando comparada com o PLA puro. Estudos realizados por Martin et al., 2001 e Nijenhuis et al., 1996 utilizando PLA e PBAT também apresentaram duplo pico de fusão e os resultados apresentados consideram que este fato pode ser atribuído a reorganização lamelar do PLA iniciada na presença da fase PBAT.

Após a análise dos termogramas obtidos foram feitos ensaios de índice de fluidez para analisar a viscosidades de cada material para verificar o percentual de blendas que podem ser misturados. Os resultados de índice de fluidez estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Índice de fluidez para as amostras estudadas.

Polímero	Índice de Fluidez (g/10min)
PLA	12
ECOFLEX®	6,18
Blenda PLA/ ECOFLEX® (50/50)	13,33

Com base nos valores de MI obtidos verifica-se que a matriz de PLA é mais rígida e que para a obtenção de filmes tubulares faz-se necessário a mistura com um matriz flexível como o PBAT. Através da extrusão dos materiais separados e da blenda polimérica é visto a diferença na transparência e flexibilidade do material, como mostrado nas Figuras a seguir:

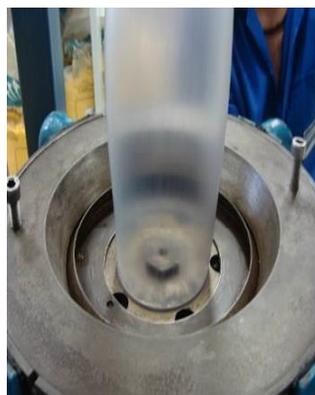


Figura 7- Extrusão do filme ECOFLEX®      Figura 8- Extrusão do filme PLA



Figura 9 - Extrusão do filme (Blenda)PLA/ECOFLEX®

#### 4. CONCLUSÃO

A partir dos ensaios para o PLA, Ecoflex e para a blenda pura PLA/ Ecoflex possibilitaram um conhecimento das propriedades do material e a partir de dadas características foi observado que trata-se de uma blenda incompatível necessitando de uma compatibilizante. Os resultados mostraram que as blends utilizando polímeros biodegradáveis embora seja um sistema complexo e que precise ser melhorado devido a sua incompatibilidade, confirma que é possível a aplicação de biopolímeros em sistemas complexos como o sistema humano, auxiliando no processo de reconstituição.

#### REFERÊNCIAS

- Moore, G.F.;Saunders, S. M., *Advanced In Biodegradable Polymers*,V.9 (2), 17-31, 2001.
- M. H. Hartmann (1998) in D. L. Kaplan (Ed.), *Biopolymers from Renewable Resources*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 367–411.
- Clarival E Halleux, *Classification of biodegradable polymers - Biodegradable polymers for industrial applications*, Boca Raton, USA p 3-31, 2005.
- Paul, D. R.; Robeson, L. M. *Polymer Nanotechnology: Nanocomposites*. *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.
- Kornmann, X. *Synthesis and Characterization of Thermoset – clay Nanocomposites.*, Introduction, Publicação Interna, Lulea Tekniska Universite,1999.
- ANNUAL BOOOK of **ASTM STANDARDS**, Terminology relating to plastics, D 883, V 08.01.
- BALTIERI, R.C; *Blendas ambientalmente degradáveis de poli(acido 3-hidroxibutirico) (PHB) e amido modificado*. *Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polimeros*, Águas de Lindóia, p.1255-1257, 1999.
- BRINDLEY, G.W., *Structural Mineralogy of Clays*, *Clays and Clays Technology Bulletin* 169, 53 (1955).

- 
- CICERO, J.A.;DORGAN, J.R., Physical properties and fiber morphology of poly (lactic acid) obtained from continuous two-step melt spinnig. **Journal Polymer Environment**, 9,p.1-10, 2001.
- LAGALY, G., **Interaction of Alkylamines with Different Types of Layered Compounds**, Solid State Ionic, 22, 43-51, 1986.
- MOORE, G.F.;SAUNDERS, S. M., **Advanced in Biodegradable Polymers**,V.9 (2), 17-31, 2001.
- PACHEKOSKI, W. M. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas biodegradáveis constituídas de poli(hidroxibutirato) – PHB e poli(acido láctico) – PLA para a fabricação de filmes. 2006. 158p. **Tese de Doutorado** em Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos
- PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer Nanotechnology: **Nanocomposites. Polymer**, 49, 3187-3204, 2008.
- [14] PELICANO,. M. Desenvolvimento de Blendas de PHBV e Ecoflex®, **Dissertação de Mestrado**, 2008 129f. Departamento de engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. RAGHAVAN, D. - **Polym. Plast. Technol. Eng.**, 42 (1), p. 41-63, 1995.
- [15]VAIA, R. A., RACHEL, K. T., GIANNELIS, E. P., Interlayer and Molecular Environment of Alkylammonium Layere Silicates, **Chemistry of Materials**, 6, 1017-1022, 1994.
- [16]VIANA, J.D., Estudo de Diferentes Processos de Troca de Cátions em Misturas Binárias de Argilas Bentoníticas, **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 2006.
- [17]YAMAMOTO., M; Witt, U., SKUPIN. G., DIETER, B.D ; Muller., Biodegradable Aliphatic-aromatic Polyesters: ECOFLEX<sup>®</sup>, **Biopolymers**, 2003.
- [18] GARLOTA, D., A Literatura review of poly(acid latic), **Polymer Environment**, 9 (2) p. 61-84, April, 2001.
- [19] XIAO, H; LU, W.; YEH, JEN-TAUT.; Crystallization Behavior of Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends, **Journal of Applied Polymer Science**, 112, 3754–3763, 2009.
- [20]MARTIN O. & AVEROUS, L. Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, **Polymer** 42 (14) (2001), pp. 6209–6219.
- [21] NIJENHUIS, E. COLSTEE, D.W. GRIJPMA AND A.J. PENNING, High molecular weight poly(L -lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, **Polymer** 37 (1996), p. 5849.