

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ACETATO DE VINILA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E BIODEGRADABILIDADE DE BLENDS DE PLA/EVA

Eduardo A Moraes<sup>1\*\*\*</sup>, Marcelo A Chinelatto<sup>1</sup>

*1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP,  
dumoraes@usp.br*

**Resumo:** Neste trabalho foram preparadas blends poliméricas de poli(ácido lático) e dois tipos de poli[(etileno)-co-(acetato de vinila)], contendo teores de acetato de vinila de 65% (EVA65) e 90% (EVA90). As blends foram preparadas em dupla rosca co-rotacional interpenetrate nas seguintes composições, PLA/EVA: 95/05; 90/10; 80/20 e 70/30 m/m. Corpos de provas foram submetidos ao teste de biodegradação; no entanto, blends imiscíveis contendo EVA65, tiveram menor perda de massa, quando comparadas com blends miscíveis. A biodegradabilidade das blends foi avaliada pela variação de perda de massa, por ensaio mecânico de tração e pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

**Palavras-chave:** Biodegradação em solo, Blendas poliméricas, caracterização mecânica.

### *Study of the influence of vinyl acetate content in mechanical properties and biodegradability of PLA/EVA blends.*

**Abstract:** In this work were prepared polymer blends of poly (lactic acid) and two types of poly [(ethylene) -co- (vinyl acetate)], EVA65 and EVA90 with concentrations of (95:05, 90:10, 80:20 and 70:30) w/w, the blends were prepared in a double screw extruder. The materials were submitted to the biodegradation test in soil for a period of 180 days. The biodegradability of the blends was characterized by the variation of mass loss, mechanical traction test and Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique.

**Keywords:** Biodegradation, Polymeric Blends, Mechanical Characterization.

### Introdução

Atualmente uma vasta gama de plásticos disponíveis comercialmente são obtidos através de derivados de petróleo. Esses materiais possuem muitas aplicações devido às suas excelentes propriedades mecânicas e térmicas. Porém nota-se a existência de alguns problemas, uma vez que o petróleo é uma fonte esgotável e de alto custo. Além disso, o crescente uso desses materiais tem gerado um grande passivo ambiental, decorrente do fato de que esses polímeros possuem alta estabilidade e longo tempo de degradação no meio ambiente. [1]

Hoje em dia algumas estratégias têm sido adotadas para sanar o problema do crescente passivo ambiental deixado pelos plásticos. O uso de uma nova classe de polímeros, os biodegradáveis, que podem ser degradados por micro-organismos, tais como bactérias, fungos ou algas. Os microrganismos iniciam o processo de degradação reduzindo o material a monômeros, obtendo

como produto final água, dióxido de carbono e biomassa microbiana. Isso faz com que o tempo de permanência do material no ambiente seja reduzido. [2-3]

Quando comparado às *commodities*, os biodegradáveis tem sua aplicação comercial ainda tímida, por conta, principalmente, do alto custo de produção e da limitação nas propriedades mecânicas.

Mesmo com as dificuldades citadas acima, o grande apelo ambiental, faz com que cada vez mais os biodegradáveis entrem no mercado. O mais comumente utilizado é o poli(ácido lático) – PLA, mesmo sendo muito frágil, em decorrência de sua alta rigidez, já vem sendo empregado em diversas áreas, tais como médicas [4], farmacêuticas [5], de embalagens alimentícias, utilidades domésticas e vestuário.[6] A mistura entre polímeros é uma boa forma de se modificar as propriedades desses materiais. E as vantagens na produção de blendas vão muito além de baratear o custo de produção, e pode-se destacar também a facilidade na preparação de novas misturas e criação de materiais com propriedades físico-químicas intermediárias às já existentes.

Nos últimos anos novas blendas entre o PLA e polímeros mais flexíveis tem sido desenvolvidas a fim de superar as dificuldades de aplicação comercial. Kumar Singla, *et. al.* observaram que em blendas entre o PLA e o poli[(etileno) -co-(acetato de vinila)] - EVA com teor de 7,5% a 40% VA presente no EVA pode diminuir a cristalinidade e aumentar substancialmente a flexibilidade do material produzido. A tenacidade e ductilidade crescem significantemente com um aumento no teor de EVA.

Recentemente os mesmos autores preparam blendas PLA/EVA (80/20) com valores mais elevados de VA no copolímero EVA. Observou-se que o EVA com um teor de VA de 50%, EVA50, a resistência ao impacto do PLA foi aumentada em 30 vezes. [7]

Nesse trabalho foram preparadas blendas poliméricas de PLA/EVA com teor de VA de 65 e 90% no EVA. Os corpos de provas produzidos foram avaliados por ensaio mecânico de tração e por variação de perda de massa após serem submetidos ao teste de biodegradação em solo orgânico por um período de 180 dias.

## Experimental

### Materiais

Foram utilizados dois tipos diferentes de EVA, o EVA65 e EVA90, ou seja, com teor de 65% e 90% de acetato de vinila, respectivamente (Tabela 1). Foi utilizado também o PLA2003D nas proporções 5, 10, 20 e 30 m/m% em relação a ambos os EVAs.

Tabela 1 - Teores de acetato de vinila dos lotes utilizados

Lotes	Teor nominal (%)	Teor obtido (%)
EVA 65	65,0 ± 2,0	66,7 ± 0,6
EVA 90	90,0 ± 3,0	93,4 ± 0,5

As misturas e os polímeros puros foram processadas em extrusora dupla rosca co-rotacional interpenetrante M19 da B&P, e posteriormente injetadas em um equipamento Arburg Allrounder modelo 270V 300-120, e produziram corpos de prova de tração segundo a norma ASTM D638-03. Onze amostras foram testadas, incluindo PLA e os EVAs puros e oito misturas contendo (PLA/EVAs) de (95/05; 90/10; 80/20 e 70/30) m/m (Tabela 2).

Tabela 2 - Teores de acetato de vinila dos lotes utilizados

Formulação	Polímero	Proporção em massa	Nome recebido
1	PLA	100%	PLA
2	EVA 65	100%	EVA65
3	EVA 90	100%	EVA90
4	PLA - EVA 65	95% - 5%	950565
5	PLA - EVA 65	90% - 10%	901065
6	PLA - EVA 65	80% - 20%	802065
7	PLA - EVA 65	70% - 30%	703065
8	PLA - EVA 90	95% - 5%	950590
9	PLA - EVA 90	90% - 10%	901090
10	PLA - EVA 90	80% - 20%	802090
11	PLA - EVA 90	70% - 30%	703090

### Métodos

#### Ensaio mecânico de tração

Foram realizados cinco ensaios para cada amostra e em tempos distintos, antes de depois do envelhecimento em solo. Com os valores obtidos foram calculadas as médias aritméticas e as estimativa de desvio padrão. Os valores médios de resistência à tração, módulo elástico e deformação na ruptura foram considerados a partir das curvas tensão-deformação.

#### Teste de biodegradação em solo orgânico

O ensaio de biodegradação foi realizado de acordo com as normas da ASTM D6003-96 e ASTM G160-03. Cinco corpos de prova de cada amostra foram enterrados em solo natural por um período de 180 dias. (Fig. 1) Para manter a humidade do meio o solo foi molhado uma vez por semana com aproximadamente 50 ml de água. Os corpos de provas foram previamente pesados para analise de avaliação de perda de massa após o tempo de soterramento. Passado o tempo de as amostras foram retiradas do solo e cuidadosamente lavadas, com posterior secagem em estufa a 25°C por 24 horas.

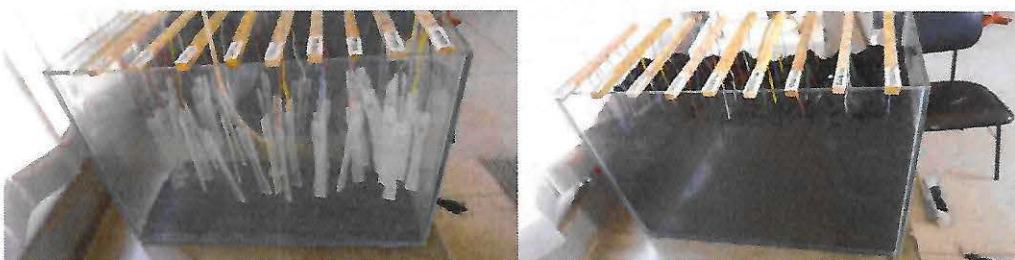


Figura 1 – aparato usado para realização do teste de biodegradação dos corpos de prova

#### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC das blendas e dos polímeros puros foi realizada em equipamento da PerkinElmer DSC 8000. Em um porta-amostra de alumínio foi inserido amostra com massa de aproximadamente 8,0 mg. A razão de aquecimento e de resfriamento foi de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min e corridas no intervalo de -50 a 190°C.

### Resultados e Discussão

Os resultados de DSC mostram que as misturas entre PLA/EVA65 produziram, em todas as formulações estudadas, blendas imiscíveis enquanto que as blendas contendo EVA90 foram totalmente miscíveis. Na Fig.2 é possível observar que os valores das temperaturas de transição vítreo ( $T_g$ ) das formulações com EVA65 se mantiveram praticamente próximas ao do PLA puro, por outro lado o aumento da fração EVA90 nas blendas PLA/EVA90 diminui o valor das  $T_g$ 's das blendas.

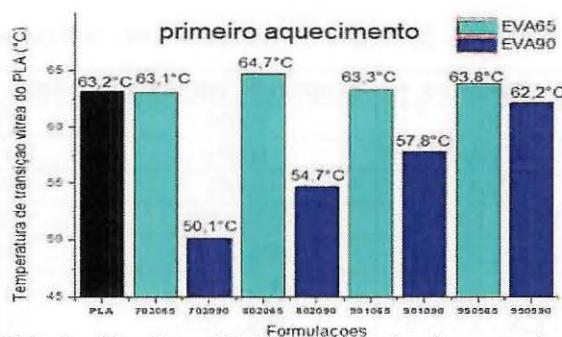


Figura 2 – valores para as  $T_g$ 's das blendas e PLA puro no primeiro aquecimento

Nas blendas de PLA/EVA65, ocorre à diminuição da resistência à tração, conforme se aumenta a fração de EVA65 na blenda. Isso se deve em decorrência da diminuição da cristalinidade do PLA, nas blendas, por conta da imiscibilidade entre dois polímeros puros. Os valores de resistência à tração das blendas com EVA90, miscível, se mantêm semelhantes ao do PLA puro. Em quase todos os casos, exceto nas blendas com altos teores de EVA65, a resistência à tração diminuiu após o período de 180 dias de biodegradação. (Fig. 3).

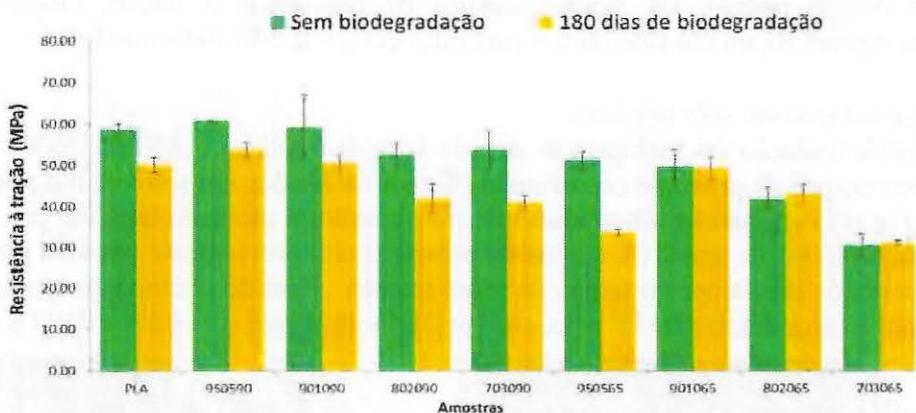


Figura 3 – Resistência à tração antes e após 180 dias do processo de biodegradação em solo

Em todas as blendas, não envelhecidas, houve aumento da deformação na ruptura, quando comparadas ao PLA puro. Após biodegradação todas as amostras reduziram o percentual de deformação na ruptura, exceto a 703065 que apresentou valores com grande flutuação e será analisado por outras técnicas.

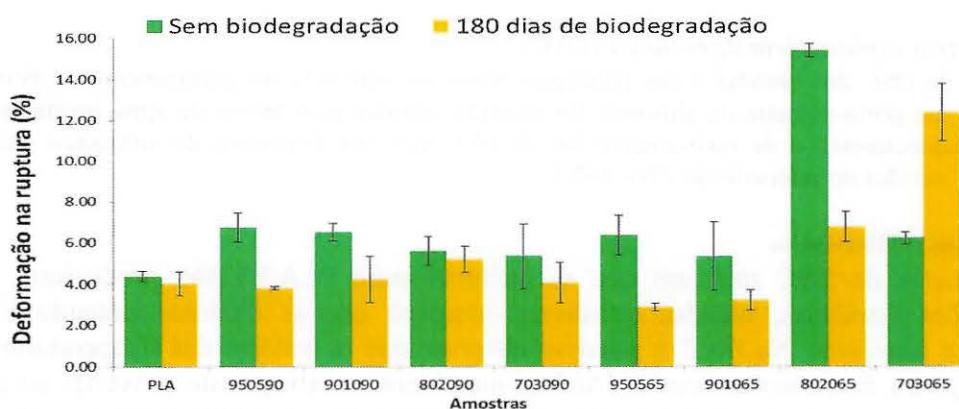


Figura 4 – Deformação na ruptura antes e após 180 dias do processo de biodegradação em solo

Como os EVA's não são biodegradáveis todas as blendas produzidas tiveram perda de massa menores, quando comparadas ao PLA puro. Porém as blendas miscíveis, contendo EVA90, tiveram maior perda de massa do que blendas imiscíveis. E em ambos os casos a fração 70/30 foi a que apresentou o menor perda de massa, e isso se deve ao grande volume de material não biodegradável na blenda.

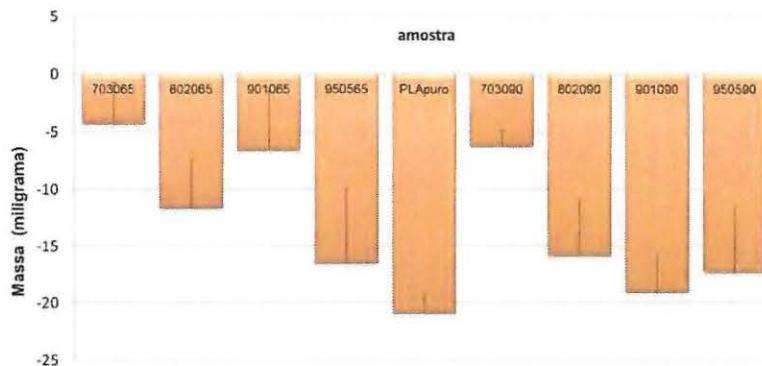


Figura 5 – Variação de massa após 180 dias de biodegradação em solo

## Conclusões

As misturas entre PLA/EVA65 formaram em todas as composições estudadas blendas imiscíveis, enquanto que as misturas entre PLA/EVA90 formaram blendas miscíveis.

O aumento da fração de EVA65 nas blendas causou a diminuição na resistência à tração do material levando a valores aleatórios na deformação na ruptura.

As blendas contendo EVA90 apresentaram valores de resistência à tração muito próximos aos do PLA puro, indicando a formação de blendas miscíveis.

Em todas as blendas produzidas houve variação negativa de massa, indicando um processo de degradação do material. As blendas contendo EVA90 tiveram maior perda de massa quando comparada às blendas contendo EVA65.

## Referências Bibliográficas

1. Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835–864. <http://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
2. Eindhoven, T. U. (2011). Tailoring the properties of bio-based and biocompostable polymer blends.
3. Pang, X., Zhuang, X., Tang, Z., & Chen, X. (2010). Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization. *Biotechnology Journal*, 5(11), 1125–1136. <http://doi.org/10.1002/biot.201000135>
4. Sabir, M. I., Xu, X., & Li, L. (2009). A review on biodegradable polymeric materials for bone tissue engineering applications. *Journal of Materials Science*, 44(21), 5713–5724. <http://doi.org/10.1007/s10853-009-3770-7>
5. Stevanovic, M., & Uskokovic, D. (2009). Poly (lactide-co-glycolide)-based micro and nanoparticles for the controlled drug delivery of vitamins. *Current Nanoscience*, 5(1), 1–14. Retrieved from <http://www.ingentaconnect.com/content/ben/cnano/2009/00000005/00000001/art00001>
6. Avinc, O., & Khoddami, A. (2009). OVERVIEW OF POLY ( LACTIC ACID ) ( PLA ) FIBRE Part I: Production , Properties , Performance , Environmental Impact , and End-use Applications of Poly (lactic acid) Fibres. *Fibre Chemistry*, 41(6), 16–25.
7. Kumar Singla, R., Maiti, S. N., & Ghosh, A. K. (2016). Fabrication of super tough poly(lactic acid)/ethylene-co-vinyl-acetate blends via a melt recirculation approach: static-short term mechanical and morphological interpretation. *RSC Adv.*, 6(18), 14580–14588. <http://doi.org/10.1039/C5RA24897C>

