

MISCIBILIDADE E BIODEGRADAÇÃO DE BLENDS DE POLI(BUTILENO SUCCINATO-CO-ADIPATO) E POLI (ϵ -CAPROLACTONA)

Marcos V. B. Nicolino*, Marco A. O. Passos e Marcia C. Branciforti

Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil, marcos.nicolino@usp.br

Resumo: O descompasso entre a geração de resíduos plásticos e seu correto descarte tem preocupado autoridades e instituições, que buscam de alguma forma sanar este problema. O desenvolvimento de blends poliméricas biodegradáveis com propriedades sinérgicas, entre outros métodos, traz consigo este propósito. Neste trabalho, foram estudadas a miscibilidade, e possível compatibilidade, de blends de poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e poli (ϵ -caprolactona) (PCL) a partir de análise térmica dinâmico-mecânica (DTMA), bem como a biodegradação por enterramento em solo das blends com diferentes composições. A biodegradabilidade foi investigada baseando-se em cálculos de perda de massa. Os resultados de DTMA confirmaram a imiscibilidade das blends e evidenciaram a possibilidade de compatibilização e, consequentemente, melhores propriedades para determinadas composições. Ensaios de biodegradação mostraram maiores taxas de biodegradabilidade das blends em comparação aos polímeros puros.

Palavras-chave: PBSA; PCL; blends poliméricas; biodegradabilidade; miscibilidade.

Miscibility and Biodegradation of Poly (Butylene Succinate-co-Adipate) and Poly (ϵ -Caprolactone) Blends

Abstract: The mismatch between the generation of plastic waste and its correct disposal is concerning authorities and institutions, which seek for manners to fix this issue. The development of biodegradable polymer blends with synergistic properties, among other methods, has that purpose. In this work, the miscibility, and possible compatibility, of poly (butylene succinate-co-adipate) (PBSA) and poly (ϵ -caprolactone) (PCL) blends using dynamic-mechanical thermal analysis (DTMA), as well the biodegradation by soil burial of blends with different compositions were studied. The biodegradability was investigated based on weight loss calculations. The DTMA results confirmed the immiscibility of the blends and demonstrated the possibility of compatibilization and, consequently better properties of certain compositions. Biodegradation tests showed higher biodegradability of the blends in comparison to the neat polymers.

Keywords: PBSA; PCL; polymer blends; biodegradability; miscibility.

Introdução

A produção de materiais poliméricos aumenta a cada ano nas mais diversas aplicações e mercados, porém nem sempre o descarte é feito de maneira correta, sem agredir o meio ambiente. Assim, pesquisadores e governos têm incentivado diversas medidas como: a reciclagem, a incineração de materiais para geração de energia e o desenvolvimento de materiais biodegradáveis [1]. Infelizmente, os polímeros biodegradáveis são geralmente de difícil processamento ou mesmo possuem propriedades térmicas e mecânicas muito inferiores comparadas aos polímeros convencionais. Uma forma de se atingir propriedades que viabilizem a produção industrial e consequente comercialização destes materiais é o desenvolvimento de blends poliméricas [2]. Existe vasta literatura abrangendo este tipo de desenvolvimento com polímeros capazes de se

biodegradar, dentre eles os poliésteres alifáticos [3]. Assim, este estudo visa conhecer o comportamento de blendas de poli (butileno succinato-co-adipato) (PBSA) e poli (ϵ -caprolactona) (PCL) quanto à sua miscibilidade e capacidade de biodegradação, para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades otimizadas. Estes polímeros vêm sendo amplamente estudados individualmente ou mesmo em blendas com outros polímeros pela comunidade científica, no entanto, são ínfimos os registros relacionados às blendas entre esses dois polímeros[4-7].

Experimental

Preparação das Blendas

As blendas foram preparadas utilizando o PBSA adquirido da empresa japonesa Showa Denko sob o nome comercial Bionolle® 3020MD, e a PCL, de designação CAPA® 6500, obtida da empresa Perstop. Algumas propriedades destes polímeros foram listadas na Tabela 1. Para realização do processo de dissolução em solvente, foi utilizado o diclorometano de pureza 99,5% adquirido da empresa Synth. Prepararam-se 11 blendas diferentes englobando cada um dos polímeros puros e as composições de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80 e 10/90 %/% em massa de PBSA/PCL. Utilizou-se 15% em massa de polímeros para 85% em massa de solvente, totalizando 30 ml de solução filmogênica por blenda. A solubilização dos polímeros se deu com ação de um agitador magnético por um período de uma hora e cinco minutos e a temperatura ambiente. Para a obtenção dos filmes, as soluções foram vertidas em placas de Petri, as quais permaneceram fechadas por 15 dias sob temperatura ambiente e ocorreu a evaporação lenta do solvente. Os filmes obtidos possuíam em média 0,7 mm de espessura.

Tabela 1-Propriedades dos polímeros. Dados fornecidos pelos fabricantes.

Propriedade	PBSA	PCL
Massa Molar (g/mol)	60.000	56.000
Densidade (g/mol)	1,23	1,14
Temperatura de transição vítreia, T_g (°C)	- 45	- 60
Temperatura de fusão, T_m (°C)	94	62
Cristalinidade, X_c (%)	20 - 35	50
Módulo Elástico (MPa) *	320	420

*Módulo elástico obtido a partir da norma JIS-K7113 para PBSA e ASTM D412 para PCL.

Estudo da Miscibilidade

A miscibilidade das blendas foi avaliada a partir de resultados de análises térmicas dinâmico-mecânicas (DTMA). O equipamento utilizado foi um DMA 8000 da PerkinElmer, sob atmosfera inerte de nitrogênio e previamente calibrado. As amostras foram submetidas à solicitação cíclica de 1 Hz de frequência no modo tração, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, na faixa de temperatura de -80°C a 120°C e amplitude de deformação máxima de 0,02%. Estas temperaturas abrangem as temperaturas de transição vítreia e fusão de ambos os polímeros utilizados nas blendas. Os corpos testados foram fitas de 25 mm de comprimento por 8 mm de largura em média e espessuras de 0,5 a 0,9 mm, recortados a partir dos filmes previamente preparados.

Avaliação da Biodegradação

O solo compostado utilizado no ensaio de biodegradação é da marca Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos Ltda. e foi adquirido da empresa Genfértil. O composto segue as especificações de nitrogênio (N) 1%, umidade máxima de 50%, carbono orgânico em 15% de massa e pH 6. A umidade e a temperatura do ensaio foram aferidas por um termo-higrômetro da marca Incoterm®. As amostras analisadas possuíam dimensões de 20x20 mm e espessura de aproximadamente 1 mm e composições de 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 e 0/100 %/% em massa PBSA/PCL. As amostras em triplicata foram pesadas previamente (M_i) e permaneceram enterradas por períodos de 30, 60 e 90 dias, tempo após o qual estas eram delicadamente lavadas, secas e

deixadas em repouso por um dia a temperatura ambiente para garantir a secagem. Após este repouso as amostras foram novamente pesadas para se definir a massa final (M_f). O procedimento de avaliação baseou-se na norma ASTM G160, que sugere o cálculo da perda de massa, Eq. 1:

$$\text{Porcentagem de massa perdida (\%)} = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

Resultados e Discussão

Estudo da Miscibilidade

A partir da análise por DTMA foram obtidas as curvas de grau de amortecimento $\tan(\delta)$ e de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para as blendas estudadas. Essas curvas são apresentadas nas Fig. 1 a) e b), respectivamente.

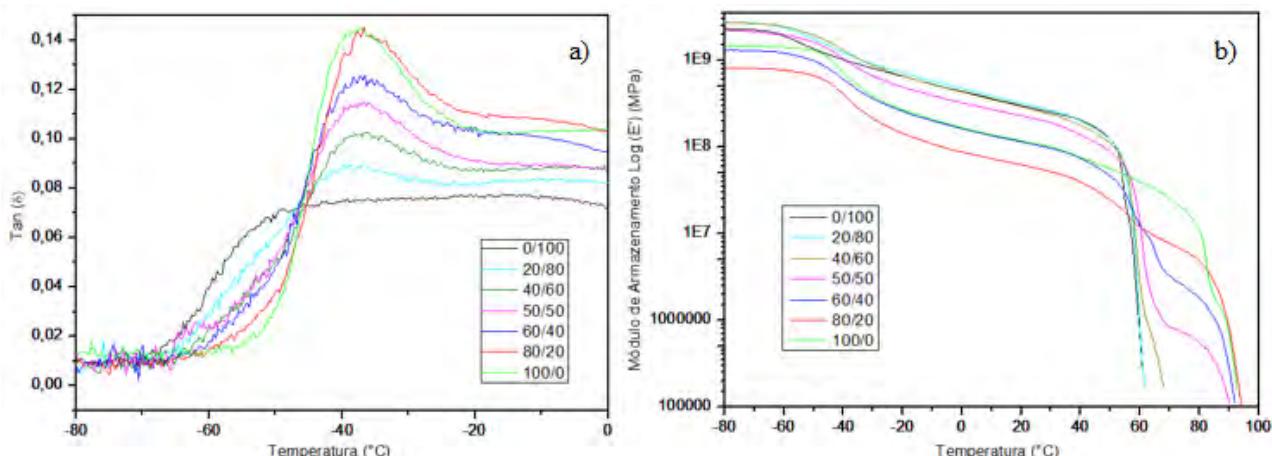


Figura 1 - Curvas a) $\tan(\delta)$ e b) $\log(E')$ obtidas por ensaios de DTMA das amostras de PBSA/PCL.

A curva de $\tan(\delta)$ para a PCL pura apresenta um ombro em torno da Tg da PCL que é de aproximadamente -60°C . A curva $\tan(\delta)$ para o PBSA mostra nitidamente um máximo em torno de -37°C , referente à Tg do PBSA. Por ser formado pelas unidades de butileno succinato e butileno adipato, infere-se que o PBSA utilizado contenha maior teor de butileno succinato, cuja Tg é -31°C , em relação ao teor de butileno adipato, que possui Tg de -61°C . As curvas obtidas para as blendas PBSA/PCL apresentam um único pico largo com ombro sobre a região da Tg da PCL e com valores máximos de $\tan(\delta)$ também em torno de -37°C , que se refere a Tg do PBSA. Considerando que a cristalinidade da PCL é em torno de 50% [5,6] e a pequena diferença, de apenas 15 graus, entre as Tgs da PCL e do PBSA, pode-se inferir que as condições experimentais do ensaio não foram adequadas para discernir com exatidão os picos referentes a cada polímero, e/ou ainda a não homogeneidade das blendas preparadas. É importante salientar a ausência de deslocamentos horizontais para os picos de $\tan(\delta)$, o que indica uma ausência de interações entre os dois polímeros. Dados da literatura [4-6] indicam a baixa miscibilidade entre os componentes nas blendas PBSA/PCL. Os resultados de E' a temperatura ambiente apresentam a tendência de maiores módulos para as blendas com maiores quantidades de PCL. As blendas 20/80 e 40/60 PBSA/PCL obtiveram valores de módulo de armazenamento maiores que a PCL pura. A blenda 80/20 atinge módulo menor que o PBSA puro, enquanto a blenda 50/50 apresentou valores intermediários a PCL e PBSA puros, indicando alguma interação entre os componentes da blenda e melhora da morfologia.

Avaliação da Biodegradação

Durante o período de enterramento das amostras, a temperatura média registrada foi de 20,6°C. Neste mesmo período, as aferições de pH do solo apresentaram sempre valor 7 e umidade do ar foi mantida entre 85% e 95%. A Fig. 2 apresenta imagens das amostras após diferentes tempos de enterramento.

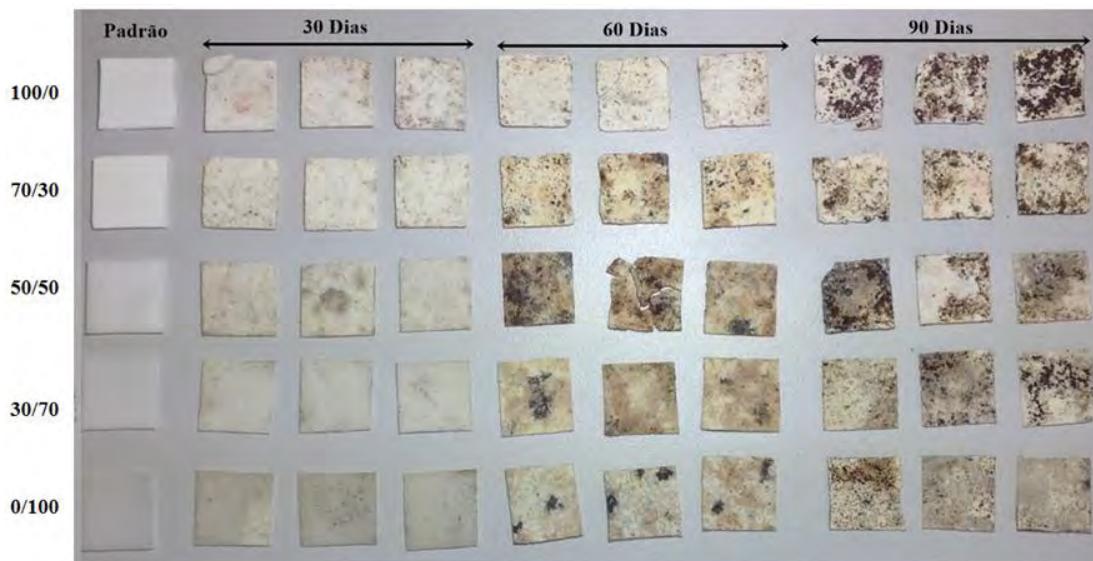


Figura 2 -Fotografia das amostras PBSA/PCL após diferentes tempos de ensaio de biodegradação.

Os valores percentuais de perda de massa para cada amostra foram calculados pela Eq. 1. Os valores médios e o desvio padrão são apresentados na Fig. 3.

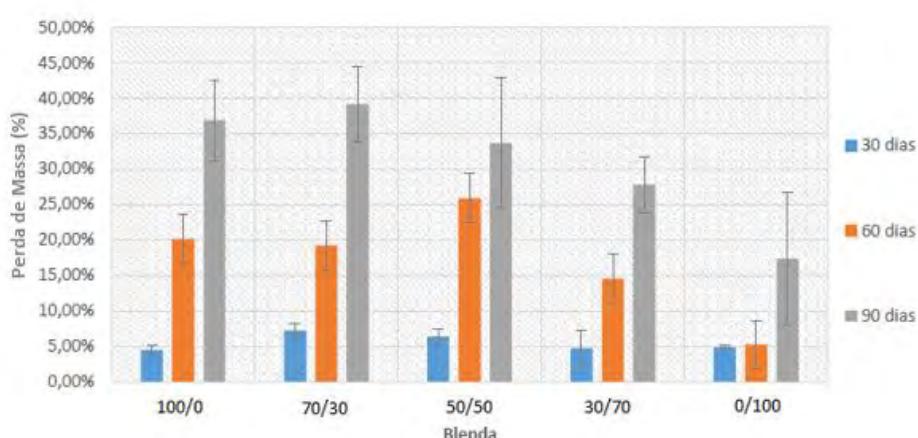


Figura 3 -Representação gráfica da perda de massa média e desvio padrão das amostras biodegradadas.

Como pode ser observado na Fig. 2 e na Fig. 3, as amostras mais degradadas foram as amostras com maior concentração de PBSA. Da mesma forma, entre os polímeros puros, o PBSA puro apresentou perda de massa maior que a PCL pura. Estes resultados indicam que quanto menor a cristalinidade do polímero, como é o caso do PBSA, maior a tendência de sofrer biodegradação, pois as regiões amorfas oferecem um arranjo menos ordenado, facilitando a difusão de enzimas utilizadas pelos microrganismos durante a biodegradação [8]. Nas blendas, a maior perda de massa e o maior desvio, principalmente para a blenda 50/50, são explicados pela maior quantidade de vazios gerados no processo de evaporação do solvente que proporciona maior área superficial, e se traduzem em regiões para crescimento dos microrganismos atuantes na biodegradação.

Conclusões

O trabalho apresenta o estudo de miscibilidade e avaliação de biodegradabilidade de blendas compostas por PBSA e PCL. Os resultados de DTMA corroboram os resultados da literatura confirmando a imiscibilidade entre os polímeros PBSA e PCL. Os maiores valores de energia de armazenamento foram obtidos para as blendas 20/80 e 40/60. Este resultado implica a ocorrência de possível compatibilidade entre os polímeros, uma vez que determinadas concentrações apresentaram melhoria de propriedades mecânicas. A avaliação da biodegradabilidade revelou que as blendas possuem maior suscetibilidade a ação de microrganismos que os polímeros puros, sendo que as blendas 70/30 e 50/50 sofreram maior perda de massa.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (309107/2013-0) o apoio financeiro, a bolsa de IC PIBIC (2410/2016) concedida a M.A.O.P. e a bolsa de mestrado (130392/2017-0) do aluno M.V.B.N.

Referências Bibliográficas

1. J.Cangemi; A. dos Santos; S. Neto. *Química Nova na Escola* 2005, 22, 17-21.
2. L. A. Utracki. In *Commercial Polymer Blends*. Chapman & Hall, London, 1998.
3. I.Vroman;L.Tighzert. *Materials*, 2009, 2, 307-344.
4. J. John;R. Mani;M. Bhattacharya. *J. of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2002, 40, 2003-2014.
5. J. A. Simão. Dissertação de mestrado, EESC - Universidade de São Paulo, 2013.
6. J. A. Simão; C. F. Bellani; M. C. Branciforti. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, 134, 44493.
7. E. Can, et al. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2014, 37-41.
8. W. J. Cook, et al. *J. of Polym. Sci., Part C: Polym. Letters.*, 1981, 19, 159-165.