

# **Polímeros biodegradáveis: relação entre cristalinidade e propriedades biológicas**

DANIELE FACCIN HUBNER<sup>1</sup>  
ANA PAULA DE FREITAS<sup>1</sup>  
MARTHA FOGLIATO SANTOS LIMA<sup>2</sup>

## **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi o de determinar a relação entre a cristalinidade de polímeros biodegradáveis utilizados comercialmente e suas propriedades biológicas. A metodologia utilizada consistiu inicialmente na caracterização de propriedades térmicas de polímeros biodegradáveis comerciais e posterior preparação de placas finas através de prensagem em prensa dotada de aquecimento. Foi selecionado o poli (succinato-co-tereftalato) de butila ou PBST (DuPont) para a realização do estudo, onde as placas obtidas deste polímero foram posteriormente fundidas e submetidas a diferentes condições de cristalização, visando modificar a cristalinidade das amostras. As técnicas de caracterização empregadas foram Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difração de Raios-X em Ângulo Largo (WAXS). Foram obtidas amostras de PBST amorfo e com graus de cristalinidade na faixa de 18 a 40%. Estas amostras serão posteriormente avaliadas quanto a sua capacidade de biodegradação através de técnicas respirométricas.

**Palavras-chave:** polímeros biodegradáveis, cristalinidade, biodegradação.

<sup>1</sup>Acadêmica do Curso de Engenharia de Plásticos/ULBRA - Bolsistas PROICT/ULBRA

<sup>2</sup>Professora/Orientadora do Curso de Química/ULBRA e do PPG Engenharia: Energia Ambiente e Materiais (mfsl@ulbra.br)

## ABSTRACT

The aim of this work was to study the relationship between the crystallinity of biodegradable polymers used commercially and their biological properties. The methodology used was the characterization of thermal properties of the polymer samples and subsequent preparation of thin plates by pressing into press equipped with heating. It was selected the poly(butylene succinate-co-terephthalate) or PBST (DuPont) for the conduct of the study, where the plates obtained from this polymer were melted and submitted to different crystallization conditions, in order to modify the crystallinity of the samples. The employed characterization techniques were Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS). It was obtained samples of amorphous PBST and with crystallinity degrees in the range of 18 to 40%. These samples will be subsequently evaluated on their ability to biodegradation through respirometric techniques.

**Keywords:** biodegradable polymers, crystallinity, biodegradation.

## INTRODUÇÃO

Os chamados polímeros biodegradáveis são materiais poliméricos que, sob a ação de organismos vivos, são metabolizados a moléculas mais simples, tais como dióxido de carbono, água, e biomassa (CHIELLINI e SOLARO, 2003).

Vários polímeros na natureza são conhecidos por serem biodegradáveis, como a celulose, encontrada sob várias formas, o amido, presente nos alimentos, e a caseína, presente no leite (MIKULÁSOVÁ et al., 2001). Os chamados “plásticos verdes” devem realizar sua função e desaparecer em um período de tempo razoável, na forma de produtos de degradação ambientalmente aceitáveis. Atualmente, há polímeros capazes de atender a inúmeras aplicações, variando-se sua estrutura química, sua formulação (mistura com aditivos, pigmentos, etc.) e seu método de processamento. A biodegradabilidade está relacionada mais à estrutura química final do que à origem do polímero (STEVENS, 2002). Materiais plásticos continuam sendo aperfeiçoados e as estratégias

combinam propriedades físicas superiores com baixos custos.

Atualmente, materiais poliméricos biodegradáveis são utilizados para aplicações em diversos segmentos, tais como sacolas plásticas de supermercados e para mercadorias em geral, filmes de utilização agrícola, materiais de uso médico-hospitalar, embalagens para alimentos, dentre outras utilizações. Esses produtos ainda se destinam a nichos de mercado, ocupando cerca de 1% do total do mercado de produtos plásticos. Esses produtos estão todos, praticamente, ainda em fase de desenvolvimento e estudo de suas características estruturais-morfológicas e suas relações com propriedades físicas e mecânicas. A literatura disponível ainda é bastante restrita. Um dos parâmetros importantes no controle de propriedades, tanto físico-mecânicas, como de biodegradabilidade, é a cristalinidade desses polímeros, uma vez que são, em sua grande maioria, semicristalinos. Os polímeros semicristalinos são constituídos por dois componentes com diferentes graus de ordenação: um componente cristalino, com ordem de longo alcance na distribuição espa-

cial das cadeias poliméricas, e um componente amorfo, possuindo ordem somente de curto alcance (BILLMEYER, 1984; SPERLING, 1986; BODOR, 1991; CALLISTER, 2002). De uma forma genérica, o grau de cristalinidade, índice de cristalinidade, ou simplesmente cristalinidade, de um polímero semicristalino pode ser definido como a razão entre a quantidade do componente cristalino e a quantidade total da amostra, constituída por porções cristalinas e amorfas (SPERLING, 1986). A cristalinidade constitui um importante parâmetro associado aos aspectos morfológicos em polímeros semicristalinos, seu valor é dependente da história térmica e mecânica do material e influencia sua processabilidade e suas propriedades físicas e mecânicas (LIMA, VASCONCELOS e SAMIOS, 2002; LIMA e SAMIOS, 2005).

A modificação das fases cristalina e amorfa, bem como a morfologia associada a estas fases é uma questão complexa e de grande importância, uma vez que as características estruturais e morfológicas determinam o comportamento térmico e mecânico do polímero que se reflete em suas propriedades de uso final. Particularmente, o aspecto da cristalinidade tem sido pouquíssimo explorado pelos estudos internacionais (SCOTT, 2002). Um aspecto muito importante e que precisa ser esclarecido é a relação entre a cristalinidade dos polímeros biodegradáveis e a sua biodegradabilidade. A parte cristalina dos polímeros é a responsável por sua resistência mecânica e química. Os cristais constituem-se em estruturas densamente empacotadas, possivelmente mais recalcitrantes, isto é, mais resistentes à biodegradação.

Com base nestas considerações, este trabalho tem como objetivo a obtenção de amostras de polímeros biodegradáveis utilizados comer-

cialmente com diferentes graus de cristalinidade para, numa segunda etapa, avaliar a capacidade de biodegradação apresentada pelas amostras através da técnica conhecida como respirometria.

## MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram os seguintes polímeros biodegradáveis comerciais:

- Poli(epsilon-caprolactona) ou PCL (Solvay)
- Poli(butileno adipato tereftalato) ou PBAT (BASF)
- Poli(butileno succinato tereftalato) ou PBST (DuPont)

### Preparação das amostras

A metodologia utilizada consistiu inicialmente na caracterização preliminar de propriedades térmicas de polímeros biodegradáveis comerciais, visando estabelecer as melhores condições para preparação de filmes ou placas finas através de prensagem em prensa dotada de aquecimento e controle de pressão.

Foi selecionado o poli (succinato-co-tereftalato) de butila ou PBST (Dupont) para a preparação de amostras com diferentes graus de cristalinidade, onde as placas obtidas deste polímero foram posteriormente fundidas e submetidas a diferentes condições de cristalização, desde lento resfriamento até “quenching”, através da sua imersão em nitrogênio líquido.

## **Análise Termogravimétrica (TGA)**

Esta técnica foi utilizada com o objetivo de avaliar o perfil de degradação térmica dos materiais estudados e também a estabilidade térmica dos polímeros. Foi utilizado para análise o equipamento de TGA da *TA Instruments*, modelo 2050, disponibilizado no Laboratório de Polímeros da ULBRA. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio gasoso, em uma faixa de temperatura de 30 a 700°C, a taxa de aquecimento de 20° C/min. As massas utilizadas foram de 6,0 a 10,0 mg.

## **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A técnica de DSC foi empregada para caracterizar o comportamento térmico das amostras (fusão e cristalização). Foi utilizado o equipamento de DSC da *TA Instruments*, modelo 2010, do Laboratório de Polímeros da ULBRA. Amostras com massas na faixa de 5,0 a 7,0 mg foram analisadas com taxa de aquecimento de 10° C/min, no intervalo de temperatura de 20 a 250° C, utilizando-se atmosfera de nitrogênio gasoso.

## **Difração de raios-X em ângulo largo (WAXS)**

Esta técnica foi empregada para analisar a estrutura e permitir a avaliação da cristalinidade das amostras. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Rigaku, existente no

CEPPED/ULBRA, equipado com fonte de raios-X e operando na faixa de 20-40 kV e 20-40 mA com filtro monocromador de grafite. Foi utilizado passo de 0,05 e varredura em ângulo  $2\theta$  de 3 a 60°.

A avaliação da cristalinidade foi realizada pelo método de difração de raios-X, que baseia-se na hipótese de que é possível separar a contribuição da intensidade da radiação difratada das regiões cristalinas e amorfas (ZEVIN e KIMMEL, 1995). O grau de cristalinidade das amostras foi obtido pela razão entre as áreas dos picos, descontando o halo amorfo, e a área total do difratograma, através de método matemático adequado.

## **Avaliação da biodegradabilidade**

A capacidade de biodegradação apresentada pelas amostras com diferentes graus de cristalinidade será avaliada através da técnica conhecida como respirometria. Esta técnica baseia-se na avaliação da atividade metabólica dos organismos presentes em frascos fechados (células respirométricas) por meio da quantificação do dióxido de carbono produzido em função do tempo (ASTM D 5338-98, 2003). Serão empregadas células herméticas contendo composto ou solos típicos da região, sendo o dióxido de carbono liberado capturado por soluções de hidróxido de sódio. Os resultados referentes a esta etapa encontram-se em andamento e não encontram-se contemplados neste trabalho.

As Figuras de número 1 a 4 ilustram as técnicas experimentais utilizadas.



**Figura 1-** Equipamento de DSC, Lab. de Polímeros – ULBRA



**Figura 2 -** Equipamento de TGA, Lab. de Polímeros – ULBRA



**Figura 3 -** Difratorômetro de Raios-X, CEPPEd-ULBRA



**Figura 4 -** Respirômetro e célula respirométrica.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 5 e 6 são apresentados os resultados experimentais de TGA e DSC obtidos para o PBST.

As curvas de TGA demonstram que o PBST é estável termicamente até a temperatura de 300 °C, iniciando sua decomposição após esta temperatura. O perfil de degradação mostra que a decomposição ocorreu em duas etapas, a 442,79 °C e 527,17 °C, finalizando ao redor de 600 °C.

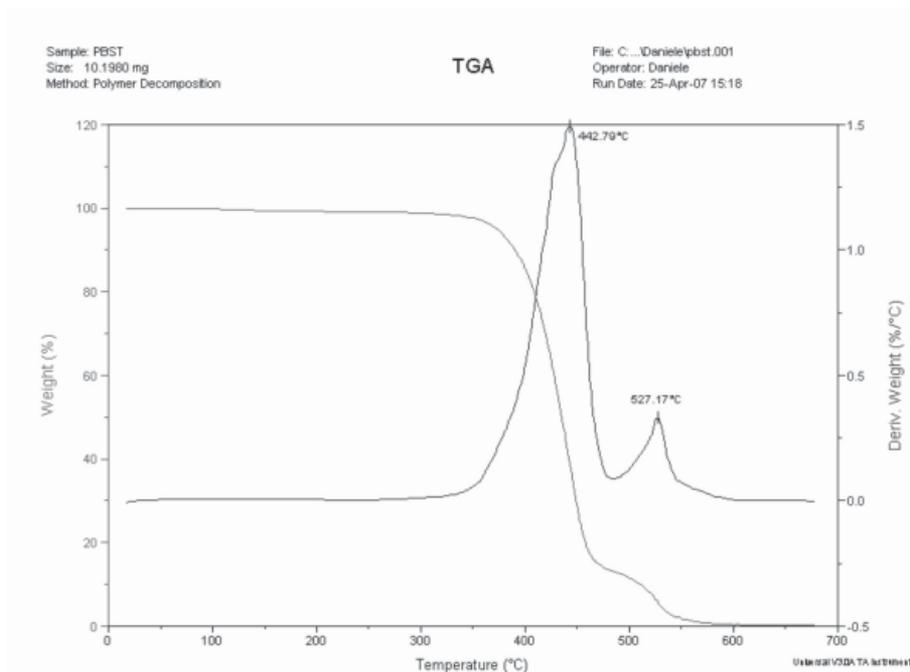


Figura 5 – Curvas de TGA e termogravimetria derivativa, obtidas para o poli (succinato-co-tereftalato) de butila (PBST).

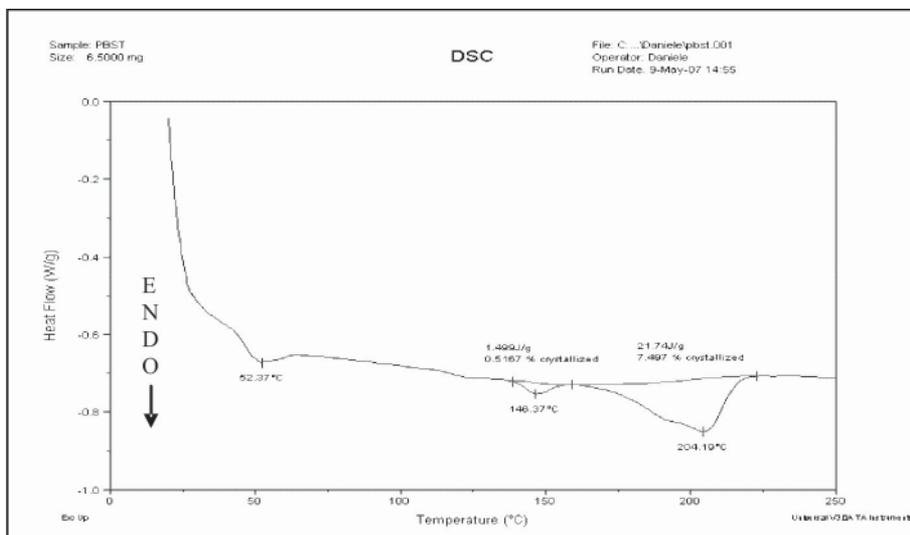


Figura 6 – Curva de DSC obtida para o poli (succinato-co-tereftalato) de butila (PBST).

A curva de DSC obtida mostra que a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PBST ocorre na faixa de (50-60) °C. A fusão do polímero iniciou em torno de 130 °C e foi finalizada ao redor de 220 °C, ocorrendo em duas etapas que estão representadas por dois picos endotérmicos, com temperaturas de pico máximo de fusão de 146,37 °C e 204,19 °C, respectivamente. O valor total de entalpia de fusão foi de 23,24 J/g, referente à soma das áreas dos dois picos endotérmicos de fusão.

A caracterização térmica foi realizada também para os polímeros PBAT e PCL. Os resultados da caracterização térmica foram resumidos no Quadro 1, que mostra um comparativo entre as propriedades de estabilidade térmica, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) dos polímeros PBST, PBAT e PCL.

Quadro 1 – Resultados experimentais de TGA e DSC, obtidos para os polímeros PBST, PBAT e PCL.

Polímero Biodegradável	Estabilidade térmica (°C)	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)
PBST	até 300	50-60	130-220	140,5	23,24
PBAT	até 250	–	90-150	42,4	19,94
PCL	até 250	–	40-75	24,0	62,27

No caso do PBAT e PCL, não foi possível a determinação da  $T_g$ , pois para ambos os polímeros esta encontrava-se fora do limite de detecção do aparelho (abaixo de  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ). Os resultados de TGA demonstraram que o poli (sucinato-co-tereftalato) de butila (PBST) foi o polímero que apresentou maior estabilidade térmica, até  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

A Figura 7 apresenta os difratogramas comparativos para as amostras de PBST modificadas através de diferentes condições de cristalização empregadas. O ajuste destes difratogramas, através de método matemático adequado, demonstrou que foram obtidas amostras de PBST amorfo e com graus de cristalinidade na faixa de 18 a 40%, conforme assinalado nas curvas.

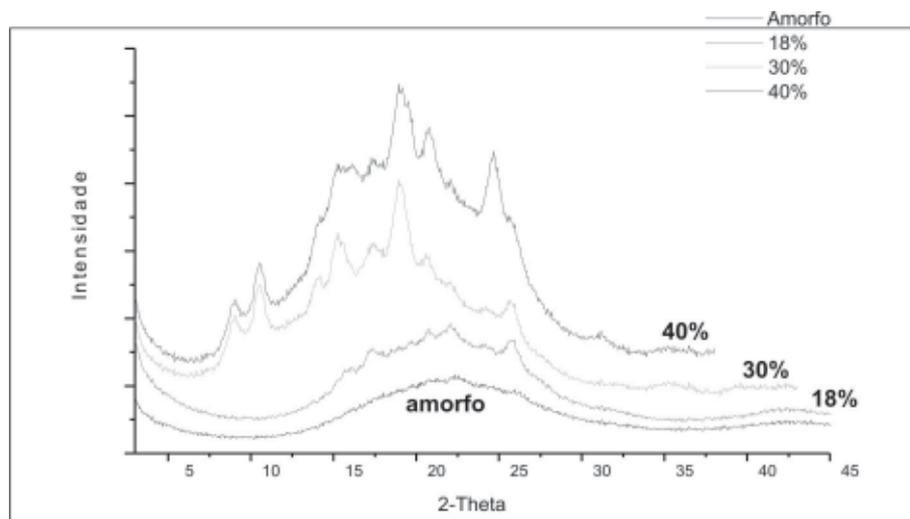


Figura 7 - Difratogramas comparativos de amostras de PBST amorfo e com graus de cristalinidade de 18%, 30% e 40%.

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram caracterizadas as propriedades térmicas dos seguintes polímeros biodegradáveis: poli (sucinato-co-tereftalato) de butila (PBST), poli (adipato-co-tereftalato) de butila (PBAT) e poli  $\alpha$ -caprolactona (PCL). A caracterização térmica, juntamente com a metodologia empregada na preparação das placas, demonstrou que o polímero mais adequado ao prosseguimento do estudo foi o PBST. A partir das placas obtidas deste polímero, foi possível modificar a cristalinidade através da variação das condições de cristalização, obtendo-se amostras

de PBST amorfo e com graus de cristalinidade na faixa de 18 a 40%. A avaliação da capacidade de biodegradação destas amostras encontra-se em andamento e ainda não foram obtidos resultados conclusivos relativos a esta etapa da pesquisa.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. João Pocos (Laboratório de Polímeros/ULBRA) e ao técnico Demian Fogaça (CEPPED/ULBRA), respectivamente pelo apoio na caracterização térmica e nas análises de difração de raios-X, bem como

à Universidade Luterana do Brasil pela concessão das Bolsas de Iniciação Científica.

## REFERÊNCIAS

ASTM D 5338-98. **Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions**, 2003.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3.ed. Wiley-Interscience, 1984.

BODOR, G. **Structural Investigations of Polymers**. Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, 1991.

CALLISTER Jr., W. D. **Materials Science and Engineering - An Introduction** 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994.

CHIELLINI, E.; SOLARO, R. **Biodegradable polymers and plastics**. Kluwer/Plenum, 2003.

LIMA, M. F. S.; VASCONCELOS, M. A.

Z.; SAMIOS, D. **Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics**, v.40, n.9, p.896. 2002

LIMA, M. F. S.; SAMIOS, D. **Brazilian Journal of Materials Science and Engineering**, n. 7, p. 71-79, 2005..

MIKULÁSOVÁ, M. et al. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, n. 17, p. 601-607, 2001.

SCOTT, G. **Degradable polymers - principles and applications**. Kluwer Academic Publishers, 2002.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. John Wiley & Sons, 1986.

STEVENS, E. S. **An introduction to the new science of biodegradable plastics**. Princeton University Press, 2002.

ZEVIN, L. S.; KIMMEL, G. **Quantitative X-Ray Diffractometry**. New York: Springer-Verlag, 1995.