

FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENEGNHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

LUCAS WEBER DIAS

**PREPARAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM  
EMBALAGENS PARA COSMÉTICOS**

Porto Alegre

2017

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

# **PREPARAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS PARA COSMÉTICOS**

**LUCAS WEBER DIAS**  
QUÍMICO INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA  
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**  
**Agosto, 2017**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **PREPARAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS PARA COSMÉTICOS**

**LUCAS WEBER DIAS**

**QUÍMICO INDUSTRIAL**

ORIENTADOR: PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. NARA REGINA DE SOUZA BASSO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSE RODRIGUES PIRES

Dissertação de mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre  
Agosto, 2017**

## Ficha Catalográfica

D541p Dias, Lucas Weber

Preparação de filmes poliméricos biodegradáveis para aplicação em embalagens para cosméticos / Lucas Weber Dias . – 2017.

78.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Nara Regina de Souza Basso.

Co-orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

1. Polímeros biodegradáveis. 2. Zeólita. 3. Degradação hidrolítica. I. Basso, Nara Regina de Souza. II. Pires, Marçal José Rodrigues. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
 FACULDADE DE ENGENHARIA  
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## PREPARAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS BIODEGRADÁVEIS PARA A APLICAÇÃO EM EMBALAGENS PARA COSMÉTICOS

**CANDIDATO: LUCAS WEBER DIAS**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

*Nara Regina de Souza Basso*  
 DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA

*Marçal José Rodrigues Pires*  
 DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - CO-ORIENTADOR

### BANCA EXAMINADORA

*Marlise Araújo dos Santos*  
 DRA. MARLISE ARAÚJO DOS SANTOS - DO PPGE/FENG - PUCRS

*Rubem Mário F. Vargas*  
 DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

*“Se tiveres a impressão de que és pequeno demais para poder mudar alguma coisa neste mundo, tenta dormir com um mosquito e verás qual dos dois impede o outro de dormir”.*

*(Dalai Lama)*

## **DEDICATÓRIA**

Este trabalho é dedicado à minha família que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida. Márcia Anete Moreira Weber, Júlio Cesar de Souza Dias e Mariana Weber Dias, esse trabalho é por vocês, para vocês e graças a vocês. Com amor Lucas.

## AGRADECIMENTOS

São tantas pessoas que fazem parte disso, muitas delas eu vejo com frequência no meu dia a dia, outras eu nunca mais vou ver e outras delas estão em um lugar melhor, que eu ainda espero ter o prazer de encontrar para agradecer por te-las conhecido.

Quero agradecer a minha família, sem eles eu jamais estaria aqui escrevendo essas palavras, obrigado Mãe pela grande pessoa que és, pela força sobre-humana que possuí, por estar sempre ao meu lado, por ser alguém que eu gostaria de ser, mesmo sabendo que cada um é um e que as pessoas são diferentes. Sempre queremos ser um super-herói mesmo depois de virar “gente grande”. Eu posso escrever aqui mil palavras, mas nunca conseguirei expressar todo amor e gratidão que tenho por ti. Muito obrigado, eu te amo!

Obrigado Pai, velhão, meu amigo, companheiro de todas as horas, fiel escudeiro. Obrigado por não me deixar nunca desistir, obrigado pelo apoio, pelas palavras, pelas lutas ao meu lado. Obrigado por ser esse grande homem! Eu te amo e sempre me faltara palavras para descrever isso.

Obrigado Mari, Mariana Weber Dias, mana, socióloga, muito obrigado pelas conversas, por entender os meus momentos mais difíceis e permanecer firme e forte ao meu lado, eu te amo! Obrigado por ser essa pessoa maravilhosa que é e por me fazer te amar tanto.

Odacir Silveira Dias, vózão! É, estou virando mestre e sim, tem muito de ti em mim e no que tornei. Obrigado por ser uma das pessoas mais incríveis e admiráveis que conheci nesta vida, se eu me tornar metade do foi, eu serei uma grande pessoa. Até daqui a pouco, eu te amo!

Obrigado meus amigos e companheiros de todas as horas, “gurizada da 31”, vocês são parte disso. Willinzão, Allanzinho, Joninhas, Titão, Henriquezinho, obrigado vocês moram no meu coração. Gostaria de agradecer em especial ao meu

eterno irmão Astor Martiny Filho, que só me passou ensinamentos durante a minha vida toda e ainda passa. Muito do que sou hoje é graças a ti meu amigo. Logo estaremos juntos.

Quero agradecer aos meus orientadores, Nara Regina de Souza Basso e Marçal José Rodrigues Pires, sem eles este trabalho não seria possível. Obrigado professores pelas orientações, pelos conselhos, pela confiança e por todos os ensinamentos.

Quero agradecer aos meus colegas do LQAmb, pela amizade e companheirismo de todos os dias. Vocês moram no meu coração, obrigado por tudo.

# SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>7</b>
<b>Agradecimentos.....</b>	<b>8</b>
<b>Sumário.....</b>	<b>10</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>13</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>16</b>
<b>Lista de Símbolos.....</b>	<b>17</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>18</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>19</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos.....</b>	<b>23</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1. Polímeros Biodegradáveis.....</b>	<b>24</b>
3.1.1. Policaprolactona - PCL.....	26
3.1.2. Poli (ácido láctico –co- ácido glicólico) - PLGA.....	28
3.1.3. Poli- ácido láctico - PLA.....	29
<b>3.2. Blendas Poliméricas.....</b>	<b>31</b>
3.2.1. Mistura Mecânica.....	31
3.2.2. Mistura em solução.....	31
3.2.3. Miscibilidade de Blendas.....	33
<b>3.3. Compósitos Poliméricos.....</b>	<b>35</b>
<b>4. Materiais e Métodos.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1. Preparação de filmes poliméricos.....</b>	<b>37</b>

<b>4.2. Técnicas de caracterização.....</b>	<b>39</b>
4.2.1. Transmitância Radiação UV- VIS.....	39
4.2.2. Análise termogravimétrica - TGA.....	39
4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.....	40
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura MEV-FEG.....	40
4.2.5. Transparência.....	40
4.2.6. Permeabilidade a vapor de água.....	41
4.2.7. Ensaio de degradação hidrolítica.....	42
4.2.8. Espessuras.....	44
4.2.9. Espectroscopia de Absorção por chama - FAAS.....	44
4.2.10. Ensaio Mecânicos.....	45
<b>5. RESULTADOS.....</b>	<b>46</b>
<b>5.1. Medidas de Espessura.....</b>	<b>46</b>
<b>5.2. Propriedade Ópticas dos Filmes Poliméricos preparados.....</b>	<b>47</b>
<b>5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV- FEG.....</b>	<b>51</b>
<b>5.4. Análise termogravimétrica - TGA.....</b>	<b>55</b>
<b>5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.....</b>	<b>56</b>
<b>5.6. Permeabilidade a vapor de água.....</b>	<b>58</b>
<b>5.7. Ensaio de degradação.....</b>	<b>60</b>
5.7.1. Perda de massa.....	61
5.7.2. Controle de pH.....	62
5.7.3. Análise de MEV durante a degradação.....	63
5.7.4. Espectroscopia de Absorção por chama - FAAS.....	65
<b>5.8. Ensaio mecânicos.....</b>	<b>66</b>
<b>6. Conclusões.....</b>	<b>69</b>

**7. Propostas de trabalhos futuros.....71**

**8.REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....72**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com sua fonte de origem.....	24
Figura 3.2. Estrutura química do PCL.....	25
Figura 3.3. Degradação hidrolítica do PCL resultando no ácido capróico.....	26
Figura 3.4. Estrutura química do PLGA. ....	<a href="#">27</a>
Figura 3.5. Reação de hidrólise do PLGA.....	28
Figura 3.6. Estrutura química do PLA. ....	<a href="#">28</a>
Figura 3.7. Hidrólise do PLA através de cisão das ligações ésteres.....	30
Figura 3.8. Solubilidade de um polímero mostrando seus dois estágios.....	31
Figura 3.9. Estrutura química da Zeólita 13x .....	34
Figura 4.1. Porta amostra utilizado nas análises de permeabilidade ao vapor de água .....	40
Figura 4.2. Sistema de permeabilidade a vapor de água.....	41
Figura 4.3. (a) Incubadora termostaticada; (b) Quintuplicata das amostras em degradação.....	42
Figura 5.1. (a) Filme de PLGA; (b) Filme de PCL; (c) Filme de PLA.....	46
Figura 5.2. (a) Filme PCL/PLA; (b) Filme PCL/PLGA.....	47
Figura 5.3. (a) Filme PCL/PLA/Zeol; (b) Filme PCL/PLGA/Zeol.....	47

Figura 5.4. Espectro de transmitância de filmes de PCL com diferentes espessuras (100, 150, 200 $\mu\text{m}$ ).....	48
Figura 5.5. Espectro de transmitância de filmes de PLGA com diferentes espessuras (100, 150, 200 $\mu\text{m}$ ).....	49
Figura 5.6. Espectro de transmitância de filmes de PLA com diferentes espessuras (100, 150, 200 $\mu\text{m}$ ).....	49
Figura 5.7. Filmes PCL/PLGA, PCL/PLA, PCL/PLA/Zeo e PCL/PLGA/Zeo ambos com espessuras de 150 $\mu\text{m}$ .....	50
Figura 5.8. Filme de PCL com magnitude de 2000x.....	50
Figura 5.9. Filmes (a) PCL/PLGA/Zeo e (b) PCL/PLA/Zeo com magnitude de 2000x.....	51
Figura 5.10. Filme PCL/PLA (a); Filme PCL/PLA/Zeo (b); Filme PCL/PLGA (c); Filme PCL/PLGA/Zeo (d).....	52
Figura 5.11. Filme PCL/PLA (a); Filme PCL/PLGA (b); Filme PCL/PLA/Zeo (c) e (e), Filme PCL/PLGA/Zeo (d) e (f).....	53
Figura 5.12. Curvas de DSC dos filmes PCL/PLA, PCL/PLGA, PCL/PCL/PLA/Zeo e PCL/PLGA/Zeo.....	55
Figura 5.13. Gráfico do comportamento de massa até 120 dias.....	60
Figura 5.14. Monitoramento de pH ao longo do ensaio de degradação .....	62
Figura 5.15. Imagem de MEV do filme de PCL com diferentes tempos de degradação e magnitude de 1000x (a) 0 dias; (b) 60 dias; (c) 120 dias.....	63

Figura 5.16. Imagem de MEV do filme de PCL/PLA com diferentes tempos de degradação e magnitude de 1000x (a) 0 dias; (b) 60 dias; (c) 120 dias.....64

Figura 5.17. Imagem de MEV do filme de PCL/PLA/Zeo com diferentes tempos de degradação e magnitude de 1000x (a) 0 dias; (b) 60 dias; (c) 120 dias.....64

Figura 5.18. Gráfico tensão *versus* deformação.....67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Reagentes utilizados .....	36
Tabela 4.2. Filmes Poliméricos confeccionados .....	37
Tabela 4.3. Parâmetros Instrumentais do FAAS empregados na quantificação de Al e Si.....	43
Tabela 5.1. Espessuras dos filmes poliméricos confeccionados.....	45
Tabela 5.2. Faixa de temperatura do início de perda de massa ( $T_{0set}$ ) e faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação ( $T_{máx.}$ ).....	54
Tabela 5.3. Temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) dos filmes analisados.....	56

## LISTA DE SÍMBOLOS

FDA	Food and Drug Administration
LAIF	Laboratório Analítico de Insumos farmacêuticos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PLA	Poli (ácido láctico)
PLGA	Poli (ácido láctico – co- glicólico)
PCL	Policaprolactona
TGA	Análise termogravimétrica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
PBS	Solução tampão fosfato salina
WVT	valor de permeabilidade de vapor de água
WVPC	taxa de permeabilidade ao vapor de água
PHB-HV	polihidroxibutirato - hidoxivaleato
PHB	polihidroxibutirato
T <sub>m</sub>	temperatura de fusão cristalina
T <sub>c</sub>	temperatura de cristalização
UV-Vis	Espectrofotometria de UV- Vis
P <sub>0</sub>	massa inicial
P <sub>t</sub>	massa seca
pH	potencial de hidrogênio

## RESUMO

WEBER DIAS, Lucas. **Preparação de filmes poliméricos biodegradáveis para aplicação em embalagens para cosméticos**. Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As embalagens têm como principal função, proteger o cosmético do meio externo, evitando que ocorram alterações indesejáveis no produto que está contido no seu interior, sendo assim indispensável para o seu armazenamento e transporte. Porém, o seu descarte de forma inadequada gera um grande volume de resíduos sólidos, que está diretamente relacionado com o impacto ambiental. Uma das alternativas para minimizar este impacto é a utilização de embalagens confeccionadas a partir de polímeros biodegradáveis. Desta maneira, o presente trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização de filmes poliméricos biodegradáveis baseados em Poli – ácido láctico (PLA), Poli (ácido láctico – co- ácido glicólico) (PLGA) e Policaprolactona (PCL), blendas destes polímeros e incorporação de Zeólitas 13x. São avaliadas as propriedades térmicas, mecânicas, ópticas, de barreira a vapor de água e o tempo de degradação em solução salina dos sistemas poliméricos, visando aplicação como embalagem para cosméticos. A técnica utilizada para a preparação dos filmes poliméricos foi a de *Solvent Casting*. Os filmes poliméricos foram caracterizados pelas técnicas de Espectrofotometria UV-Vis, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG), transparência, permeabilidade a vapor de água, ensaio mecânico e Espectroscopia de absorção atômica. Os resultados de transmitância mostraram que a blenda de PCL e PLA apresentou maior bloqueio à passagem de radiação (190 nm – 1100 nm) e à permeabilidade de vapor de água. A incorporação de PLA ou PLGA ao PCL puro resultou num material com melhores propriedades térmicas, porém mais rígido e quebradiço, não modificando o processo de degradação até 120 dias de incubação. A incorporação de 15% Zeólita 13x à blenda de PCL/PLA não modificou significativamente as propriedades avaliadas.

Palavras-Chaves: PLA, PCL, PLGA, Zeólita, polímeros biodegradáveis.

## ABSTRACT

WEBER DIAS, Lucas. **Preparation of biodegradable polymer films for application in cosmetic packaging.** Porto Alegre. 2017. Dissertation. Graduate Program in Engineering and Materials Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

*The main function of the packaging is to protect the cosmetic from the external environment, avoiding undesirable changes in the product that is contained inside, and thus indispensable for its storage and transportation. However, its disposal improperly generates a large volume of solid waste, which is directly related to the environmental impact. One of the alternatives to minimize this impact is the use of packages made from biodegradable polymeric films based on polyacrylic acid (PLA), poly (lactic acid – co- glycolic acid) (PLGA) and polycaprolactone (PCL), blends of these polymers and incorporation of Zeolites 13x. The thermal, mechanical optical, water vapor barrier and degradation time in saline solution of polymeric systems are evaluated for application as cosmetic packaging. The technique used for the preparation of the polymer films was that of Solvent Casting. The polymer films were characterized by the techniques of UV-Vis Spectrophotometry, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), transparency, water vapor permeability, mechanical assay and absorption spectroscopy atomic. The transmittance results showed that the PCL and PLA blends showed greater blockage to the passage of radiation (190 - 1100nm) and water vapor permeability. The incorporation of PLA or PLGA to the pure PCL resulted in material with better thermal properties, but more rigid and brittle, not modifying the degradation process until 120 days of incubation. The incorporation of 15% Zeolite 13x into the PCL/PLA blends did not significantly modify the properties evaluated.*

*Keywords: PLA, PCL, PLGA, Zeolite 13X, biodegradable polymers.*

## 1. INTRODUÇÃO

As embalagens fazem parte do nosso cotidiano e apresentam uma grande variedade de formas e de materiais. Devido ao alto consumo, a competitividade é algo em que as empresas se deparam frequentemente. Portanto, criar e inovar são soluções fundamentais para se destacar nesse mercado. A inovação está envolvida, na maioria das vezes à resistência mecânica, associada com propriedades de barreira a gases, aromas, além de novos sistemas de fechamento, garantindo segurança e praticidade para o consumidor [1,2]. Porém, pouco se investe em inovações realmente sustentáveis [3].

A principal função da embalagem é de proteger o produto dos fatores do meio ambiente externo por meio de propriedades de barreira, com o intuito de preservar as suas características sem alterar a sua composição, como por exemplo, luz, umidade, oxigênio e microrganismos [4].

Segundo a Associação Brasileira de Embalagens (ABRE) [5], existem diversos tipos de embalagens que atendem a diversas funcionalidades, de acordo com o que se deseja para o produto final. Dentre elas destacam - se embalagens multicamadas, que podem ser cartonadas, laminadas, entre outras. As laminadas são formadas pelas sobreposições de materiais como filmes poliméricos, metalizado e/ou papeis. Quando um deles é um papel cartão, estas são denominadas cartonadas. Esta mistura de materiais amplia a gama de produtos que podem ser embalados em uma mesma embalagem, porém, dificultam sua reciclagem [6].

As embalagens são classificadas em primária, secundária e terciária, de acordo com a sua função e proximidade com o produto. As primárias estão em contato direto com o produto, já as secundárias têm a função de agrupar as

embalagens primárias para facilitar a manipulação e a apresentação, podendo exercer também a função de proteger a embalagem primária, em seu interior, evitando choques e vibrações excessivas. As terciárias protegem a mercadoria durante o transporte [7].

As embalagens plásticas convencionais são feitas de polímeros que tem como sua fonte o petróleo [8]. De acordo com a ABRE, os plásticos representam 37,4% no valor total da produção de embalagens no Brasil [5]. Os polímeros têm como grande vantagem o seu baixo peso molecular, baixo custo (quando se trata de polímeros convencionais), elevada resistência mecânica e química, flexibilidade, possibilidade de aditivação e reciclagem [9,10]. A principal desvantagem dos polímeros convencionais está relacionada com a variável permeabilidade à luz e aos gases. Outra grande desvantagem está relacionada com a não biodegradabilidade da maioria dos polímeros convencionais que podem levar anos até serem completamente degradados [9,11]. Além disso, sua produção geralmente emite gases poluentes ao meio ambiente e a grande produção e utilização leva a grandes volumes de resíduos sólidos que, na maioria das vezes, é desordenado, contribuindo assim para o impacto ao meio ambiente.

Na área de cosméticos, estão sendo estudadas embalagens compostas com “plástico verde”, as quais possuem em sua composição o PE modificado (PE verde) e embalagens derivadas de PET reciclado [12].

Uma alternativa para melhorar o desempenho das embalagens que vem sendo estudadas é a adição de cargas micro estruturadas de reforço para melhorar a resistência e a barreira a gases das embalagens. Entre as cargas estudadas, as zeólitas têm sido adicionadas como cargas devido às suas propriedades de barreira à radiação e aos gases e atividade antimicrobiana quando dopada com metais.

Diante de inúmeros problemas decorrentes do descarte inadequado dos polímeros convencionais e principalmente a questão do impacto ambiental, este trabalho está relacionado com a preparação de materiais poliméricos

biodegradáveis que apresentam propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e de barreira a vapor de água, com potencial aplicação em embalagens para cosméticos.

## **2. OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver filmes poliméricos biodegradáveis que apresentem propriedades adequadas visando à aplicação como embalagem para cosméticos.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Preparar filmes poliméricos de Poli – ácido láctico (PLA), Poli (ácido láctico – co- ácido glicólico) (PLGA) e Policaprolactona (PCL).
- Preparar blendas poliméricas de PCL/PLA e PCL/PLGA.
- Preparar compósitos poliméricos com a incorporação de Zeólita 13X nas blendas produzidas.
- Caracterizar os materiais poliméricos quanto às propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e barreira a gases e umidade.
- Avaliar o tempo de degradação dos materiais poliméricos confeccionados.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Polímeros biodegradáveis**

Pesquisas relacionadas a polímeros biodegradáveis crescem a cada dia devido ao fato de apresentarem um menor impacto ambiental quando comparados com polímeros convencionais, que são derivados de fontes fósseis [13]. Eles são uma alternativa para a diminuição da acumulação de resíduos plásticos [14], porém o alto custo associado a eles ainda é uma desvantagem quando comparados com os polímeros convencionais.

Os polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumido em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação [15,16]. Eles podem ser provenientes de fontes naturais renováveis como milho e celulose ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas como o ácido butírico ou o ácido valérico dando origem ao polihidroxitirato – PHB e ao polihidroxitirato- co- valerato – PHB-HV, respectivamente. Também são derivados de fonte animal, como a quitina e a quitosana [16,17], podendo também ser obtidos através do petróleo ou da mistura de biomassa e petróleo como a policaprolactona – PCL [18].

Na Figura 3.1 é apresentada a classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com a sua fonte de origem.

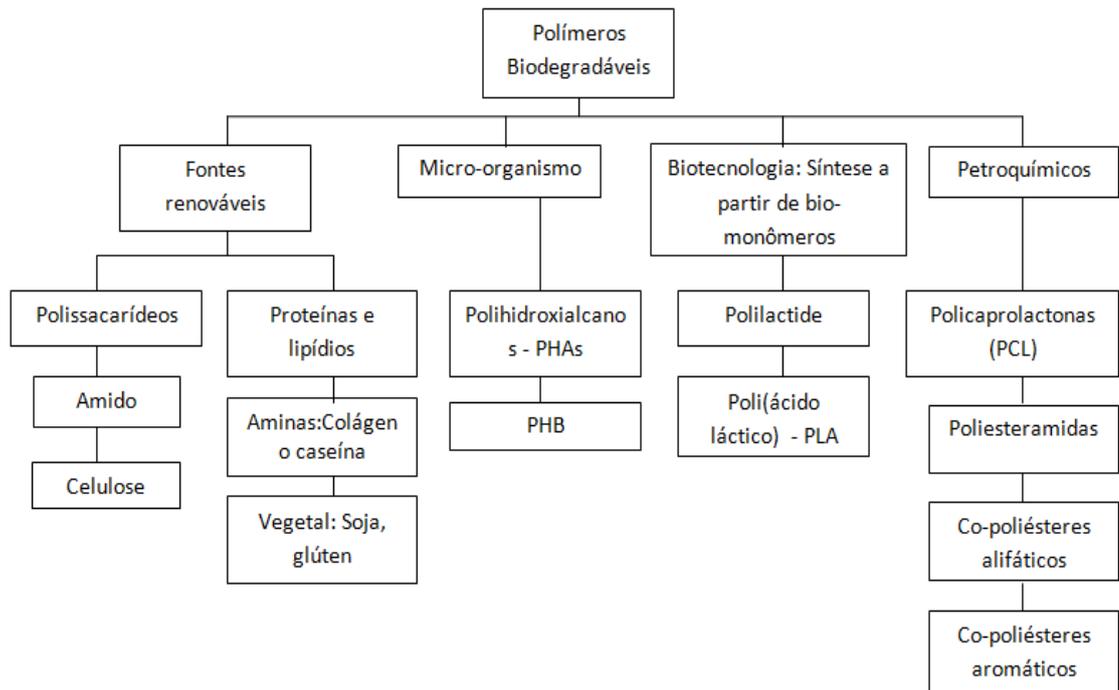


Figura 3.1. Classificação de alguns polímeros biodegradáveis de acordo com a sua fonte de origem [18].

Os polímeros biodegradáveis possuem áreas de desenvolvimento e aplicação com crescente utilização para embalagens, mas também para os mais variados setores, sendo assim uma área com grande potencial de estudo para viabilização do seu uso [19].

No setor de alimentos estão sendo estudados filmes comestíveis para embalar alimentos, feitos à base de polímeros biodegradáveis naturais, como amido, alginato (material extraído de algas marinhas), cera de carnaúba, goma de cajueiro, gelatina de peixe, além de polpa de frutas. Porém, não são capazes ainda de concorrer com os polímeros convencionais, pois muitas vezes são sensíveis à umidade e não possuem uma boa eficiência no bloqueio de gases [20].

Na área médica, polímeros biodegradáveis podem ser utilizadas como cápsulas de liberação controlada de fármacos em organismos vivos, suturas e pinos para ossos. No setor de embalagens, o PLA possui destaque, por apresentar características mecânicas e físicas compatíveis aos polímeros provenientes de

fontes fósseis, e por ser um polímero termoplástico, possui a capacidade de ser modelado [21, 22,23].

No entanto, existem dificuldades para uma maior aceitação dos polímeros biodegradáveis no mercado. O custo e desempenho dos polímeros biodegradáveis ainda são os maiores desafios a serem superados quando comparados aos polímeros de resinas convencionais [24].

Os polímeros biodegradáveis, que têm sido mais utilizados são poli (ácido láctico) - PLA, poli (ácido glicólico) - PGA, poli (ácido glicólico-ácido láctico) - PLGA e a poli ( $\epsilon$ -caprolactona) – PCL [25].

Apesar de todas as vantagens, os biopolímeros possuem limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e seu uso. Devido a isto, grupos de pesquisa têm estudado e proposto modificações nos polímeros biodegradáveis para viabilizar o seu processamento e uso dos mesmos em diversas aplicações [26]. Como alternativa para as limitações dos polímeros biodegradáveis, blendas [27,28], e compósitos [29], têm sido estudados no intuito de melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedade mecânica, propriedade reológica, permeabilidade a gases e taxa de degradação.

### 3.1.1. Policaprolactona - PCL

Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) ou policaprolactona (PCL) é um poliéster alifático e linear. Pode ser sintetizado através da polimerização de abertura de anel de  $\epsilon$ -caprolactona, para a obtenção da unidade repetitiva. Sua estrutura química está representada na Figura 3.2.

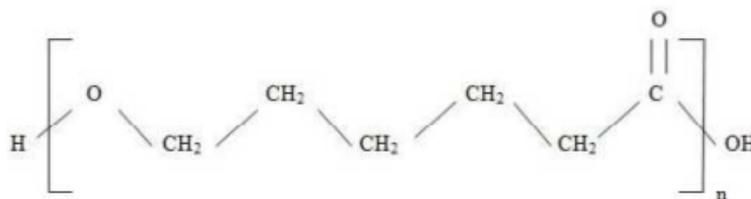


Figura 3.2. Estrutura química do PCL.

É um polímero semicristalino, possuir cadeias de carbono muito extensas e de pouca mobilidade. O PCL possui uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$  de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  e uma temperatura de fusão,  $T_m$ , de  $55\text{ }^\circ\text{C}$  [30]. É um polímero usado frequentemente como aditivo de resina para melhorar suas propriedades, como por exemplo, a sua resistência ao impacto.

O PCL é solúvel em clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclo-hexanona e 2-nitropropano, à temperatura ambiente. Ele tem uma baixa solubilidade em acetona, 2-butanona, acetato de etila, dimetilformamida e acetonitrila e é insolúvel em álcool, petróleo éter e éter dietílico [31].

A PCL é um polímero semicristalino e, portanto, apresenta regiões cristalinas dispersas em uma matriz amorfa. A degradação hidrolítica ocorre, preferencialmente, nessas regiões amorfas do polímero, mas quais os grupos ésteres estão mais expostos ao ataque das moléculas de água. A degradação hidrolítica resulta na formação de um ácido carboxílico conhecido como ácido capróico (ácido 6-hidroxi-hexanóico) [32, 33], como mostra a Figura 3.3.

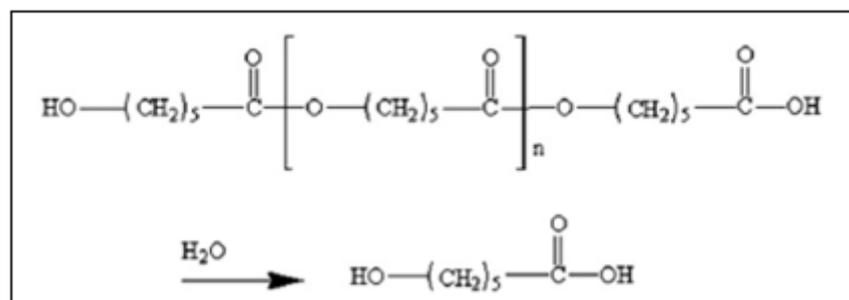


Figura 3.3. Degradação hidrolítica da PCL resultando no ácido capróico [34].

Em função de inúmeros estudos realizados com a policaprolactona, incluindo testes de biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo*, a *Food and Drug Administration* (FDA) aprovou o uso deste material para fins médicos e farmacêuticos [34].

### 3.1.2. Poli (ácido lático –co- ácido glicólico) - PLGA

O PLGA é um copolímero sintético composto das unidades monoméricas de Poli (Ácido Glicólico) (PGA) e Poli (Ácido Lático) (PLA). Por ser um polímero biodegradável, biocompatível e bioabsorvível é muito estudado. O PLGA é muito presente em estudos relacionados à área da medicina, podendo ser utilizado como agente transportador de proteínas, para liberação controlada de fármacos, como material de sutura, como *scaffolds* para a reconstituição de ligamentos, enxertos vasculares, curativos cirúrgicos e fraturas [35].

A figura 3.4, ilustra a estrutura química dos copolímeros PLGA constituído pelas suas unidades monoméricas de poli (ácido glicólico) e poli (ácido lático). A razão entre os monômeros permite controlar o processo de degradação do PLGA. O ácido lático apresenta maior hidrofobicidade do que o ácido glicólico. Dessa forma, os copolímeros de PLGA ricos em ácidos láticos são menos hidrofílicos, absorvem menos água, e conseqüentemente, degradam-se mais lentamente [35].

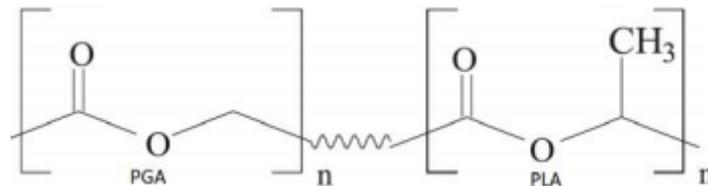


Figura 3.4. Estrutura química do PLGA.

A degradação do PLGA, representada na Figura 3.5, é um processo uniforme que ocorre principalmente no “bulk” da matriz polimérica. Erosão e difusão superficial também fazem parte do processo de degradação do PLGA. Nesse processo, a penetração de água na matriz é maior do que a taxa de degradação do polímero [36].

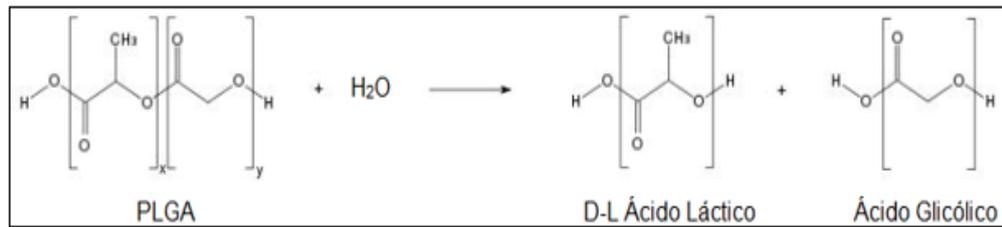


Figura 3.5. Reação de hidrólise do PLGA [38].

A hidrólise, *in vitro*, do PLGA é acelerada em pH alcalino e fortemente acidificado devido à autocatálise dos grupos terminais carboxílicos, resultado da degradação, e menos pronunciada em pH ligeiramente ácido e neutro [36].

### 3.1.3. Poli - ácido láctico - PLA

Dentre os polímeros biodegradáveis, podemos destacar o poli- ácido láctico - PLA, devido às propriedades físicas e mecânicas que ele apresenta.

O PLA apresenta propriedades mecânicas compatíveis como as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatível e boa capacidade de moldagem [21, 22, 23]. O PLA é um poliéster termoplástico, biodegradável, sintetizado pela polimerização de condensação (policondensação) do ácido láctico, que é derivada por fermentação de açúcares a partir de fontes de hidratos de carbono tais como: milho, cana ou tapioca [37,38]. A estrutura molecular do PLA está esquematicamente ilustrada na figura 3.6.

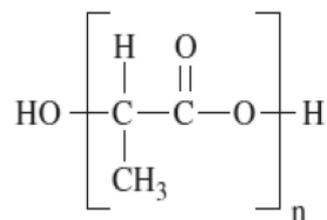


Figura 3.6. Estrutura molecular do PLA.

A utilização de PLA tem crescido drasticamente na última década, principalmente na indústria de embalagens devido ao seu ciclo de vida curto, podendo ser compostado [38].

As aplicações do PLA são inúmeras, vão desde filmes, bandejas termoformadas de frutas e legumes, sacos de lixo biodegradáveis, até a produção de cápsulas para a liberação temporária de fertilizantes e pesticidas no solo [39].

O PLA é um polímero de grande interesse na área científica devido ser biodegradável e bioabsorvível e por possuir inúmeras aplicações na área biomédica. Ele vem sendo utilizado como uma alternativa para a substituição, de alguns polímeros comerciais de fontes fósseis. Devido apresentar elevada transparência com taxa de cristalização relativamente baixa, o PLA é um polímero promissor para a fabricação de filmes, embalagens termoformadas e garrafas moldadas por injeção de sopro [39, 23].

O PLA degrada-se dentro de semanas sob condições de alta temperatura e elevada umidade. O principal mecanismo de degradação é a hidrólise, seguido pelo ataque de bactérias, sobre os resíduos fragmentados. A taxa de hidrólise é acelerada por ácidos e bases, e é dependente do teor de umidade e temperatura. A taxa de degradação é afetada pelas dimensões da peça, cristalinidade e misturas (blendas poliméricas e compósitos). Produtos de PLA degradam-se rapidamente tanto em condições aeróbicas como em condições anaeróbicas de compostagem. Porém, em condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém suas propriedades físicas durante anos [23,40].

O PLA sofre degradação principalmente por hidrólise, através de cisão das ligações ésteres, formando grupos terminais carboxila e hidroxila [41]. A reação é representada na Figura 3.7.

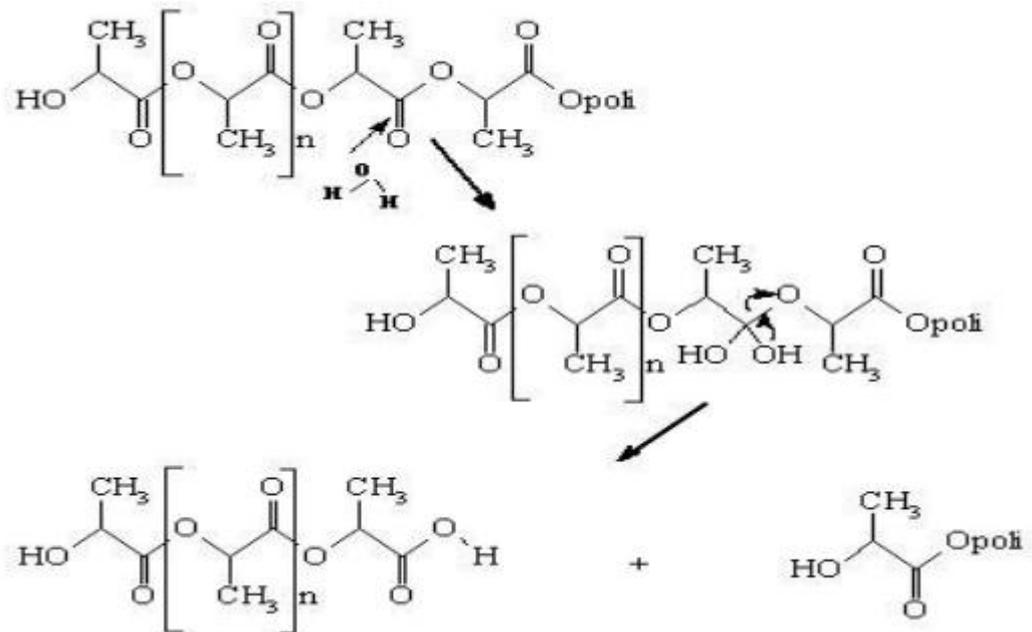


Figura 3.7. Hidrólise do PLA através da cisão das ligações ésteres [41].

### 3.2. Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros. Não é necessário que ocorra reação química entre os componentes e a interação entre as cadeias é predominantemente do tipo secundária [42].

Os principais métodos de preparação de blendas são mistura mecânica e mistura em solução.

#### 3.2.1. Mistura Mecânica

Esta técnica consiste em misturar dois ou mais polímeros no estado sólido ou fundido. Utiliza-se extrusora ou injetora para a mistura de material no estado fundido e misturadores ou moinhos para materiais no estado sólido.

### 3.2.2. Mistura em solução

Esta técnica consiste na mistura dos polímeros puros na fração mássica desejada em um solvente comum. À medida que ocorre a evaporação do solvente, a mistura começa se solidificar até a sua completa solidificação. A solubilização de polímeros é um processo físico que não altera a estrutura química das cadeias poliméricas, sendo relativamente lenta e acontece em dois estágios, como mostra a Figura 3.8.

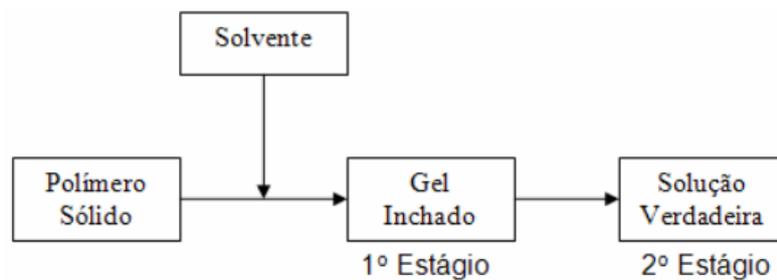


Figura 3.8. Solubilização de um polímero mostrando seus dois estágios. Adaptado de [44].

O polímero em contato com o solvente tem a propensão de intumescer, pela difusão das moléculas do solvente para dentro do polímero, formando um gel intumescido. Este estágio só ocorre se houver certa semelhança entre a estrutura química do polímero e do solvente, se as interações polímero – polímero forem muito menores que as interações polímero - solvente.

No segundo estágio, a absorção de mais solvente faz com que o gel intumescido desintegre, formando uma solução. Esse estágio pode sofrer prejuízo se na massa polimérica houver cristalinidade, ligação de hidrogênio, baixa concentração de ligações cruzadas e as interações polímero – polímero forem maiores que as interações polímero – solvente [42,43].

### 3.2.3. Miscibilidade de Blendas

Uma importante questão a ser analisada sobre blendas poliméricas é a miscibilidade dos polímeros. Blendas miscíveis apresentam apenas uma fase, isto é, os polímeros misturam-se intimamente não havendo qualquer segregação entre os componentes.

A miscibilidade é favorecida em misturas nas quais os componentes apresentam estruturas químicas similares. Desta forma, interações intermoleculares tais como: ligações de hidrogênio e forças dipolo – dipolo, favorecem a miscibilidade da mistura [44].

Blendas imiscíveis apresentam uma separação natural entre os componentes, formando assim um sistema heterogêneo de duas ou mais fases. Em um sistema binário, tais misturas apresentarão como estrutura uma matriz, que se encontra em maior quantidade, de um polímero e uma fase dispersa de um outro polímero em menor quantidade.

A compatibilidade é outro termo utilizado em blendas poliméricas, representa o estado de mistura onde as propriedades da blenda estão de acordo com os valores desejados. As blendas poliméricas podem ser classificadas de 3 formas: Sinergismo, aditivismo e incompatibilidade.

Sinergismo: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são superiores às propriedades dos polímeros puros;

Aditivismo: A adição de um polímero a outro não manifesta alterações nem positivas nem negativas às propriedades das blendas em relação ao polímero puro;

Incompatibilidade: As propriedades atingidas pelas blendas em determinadas composições são inferiores às propriedades dos polímeros puros.

Os polímeros, geralmente, para serem utilizados como embalagens, necessitam satisfazer uma série de requisitos, os quais nem sempre são atendidos por um único polímero. Uma opção para o desenvolvimento de novas embalagens é a obtenção de blendas poliméricas, as quais exibem combinações de propriedades muitas vezes superiores à de um único componente. Algumas características, como propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e de degradação podem ser modificadas através da escolha favorável do segundo componente [45].

Normalmente, o preparo de uma blenda pode atender a diferentes propósitos, tais como associar propriedades apresentadas por cada polímero ou reduzir o custo de um material sem modificar de maneira crítica as propriedades de interesse para uma determinada aplicação [46].

A escolha de um par polimérico para a composição de uma blenda deve normalmente obedecer aos critérios de custo, processabilidade e propriedade em questão. Além destes, é importante que sejam analisados aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, sistema de solvente, condições de misturas, processabilidade, equipamentos e necessidade de aditivos [46].

Neste trabalho foram confeccionadas blendas poliméricas de PCL/PLA e PCL/PLGA ambas na proporção de 80:20, através da técnica de *solvent casting*, com o intuito de estudar as suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas, bem como os seus tempos de degradação em solução salina e propriedades de barreira à umidade e à radiação. A escolha do PCL como polímero majoritário se deve às propriedades mecânicas que são semelhantes as dos polímeros convencionais e seu baixo custo quando comparado com PLA e PLGA.

Um ponto positivo na escolha destes polímeros é a solvência, ambos são solúveis em solventes orgânicos.

### 3.3. Compósitos Poliméricos

Os compósitos poliméricos são materiais híbridos com uma base contínua (matriz polimérica) e uma fase dispersa (cargas) contínua ou não contínua, cuja propriedade final é a combinação das propriedades dos constituintes individuais [47].

A obtenção de compósitos poliméricos através de misturas de polímeros biodegradáveis ou polímeros convencionais é possível com a adição de partículas inorgânicas, formando assim blendas poliméricas com adição de cargas [48].

As zeólitas são aluminosilicatos hidratados com uma estrutura cristalina de geometria precisa e poros de tamanho uniforme, formando canais de dimensões moleculares, com propriedades singulares de adsorção e troca iônica seletiva de pequenas moléculas, alta capacidade de adsorção a baixas concentrações e pela sua afinidade por compostos orgânicos insaturados e moléculas polares [49]. A Figura 3.9 representa a estrutura molecular da zeólita 13X.

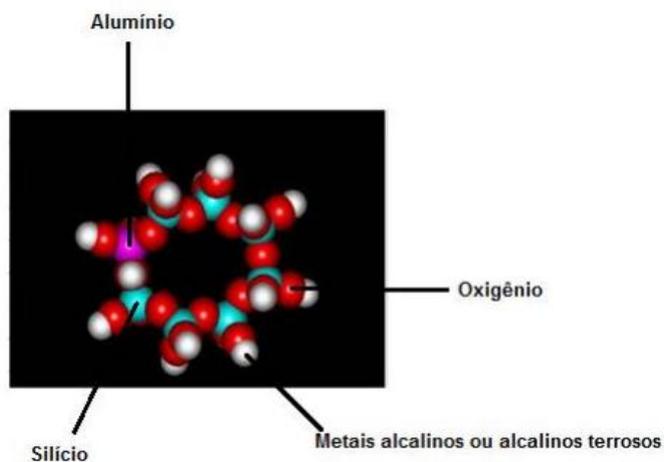


Figura 3.9. Estrutura da zeólita 13X.

O campo de aplicação das zeólitas é bastante diversificado, podendo ser dividido nas áreas de acordo com suas propriedades como: separação molecular, adsorção de água, troca iônica e catálise.

Zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos, cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å [50].

As zeólitas têm sido usadas como carga em matrizes de PLA para melhorar propriedades antibacteriana, permeabilidade ao vapor de água, permeabilidade ao oxigênio e propriedades mecânicas [51].

No presente trabalho foi incorporado Zeólita 13 X como carga nas blendas confeccionadas, a fim de avaliar a sua influência nas propriedades de bloqueio à radiação, permeabilidade a vapor de água e tempo de degradação, quando comparadas aos sistemas poliméricos sem carga.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados na preparação dos filmes poliméricos, juntamente com os procedimentos, equipamentos e análises que foram realizadas durante o trabalho.

Na Tabela 4.1 estão relacionados os reagentes utilizados para a preparação dos filmes poliméricos.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados.

Reagentes	Marca
<b>Poli (ácido láctico –co- glicólico) – PLGA comercial</b>	PURAC (85: 15 Láctico: Glicólico)
<b>Clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>)</b>	Sigma Aldrich
<b>Poli- ácido Láctico (PLA) – 4032 D</b>	Nature Works
<b>Policaprolactona (PCL) – Mn 80.000</b>	Sigma Aldrich
<b>Zeólita 13x</b>	IQE, Spain

O PLGA foi armazenado em *freezer* (-16°C) dentro de tubo *schlenks* sob atmosfera de argônio. Os filmes foram preparados em diferentes placas de petri com uma relação específica entre a massa e o diâmetro da placa de petri para se obter a espessura desejada.

### 4.1. Preparação de filmes poliméricos

Filmes poliméricos baseados em polímeros biodegradáveis (PLA, PLGA, PCL) e Zeólita 13X com diferentes espessuras foram preparados através da técnica de *Solvent Casting*. A espessura de cada um dos filmes foi controlada mantendo – se a área da placa de petri e alterando as massas dos diferentes polímeros. Os polímeros foram dispersos em clorofórmio com o auxílio de agitação magnética e banho de ultrassom por 2 min a 70 Hz para a total homogeneização. Após

homogeneização, o polímero foi vertido em uma placa de petri onde permaneceu por 48h para a evaporação do solvente e solidificação do filme. Após, o filme foi colocado em estufa entre duas placas de vidro durante 24h, respeitando a temperatura de amolecimento (VICAT) de cada um dos polímeros, para a total evaporação do solvente. Nos filmes com Zeólita 13X, foi acrescentado 5% da mesma como carga. A Zeólita 13X foi solubilizada em 5 mL de clorofórmio e adicionada à dispersão do polímero também em clorofórmio, para a homogeneização. As blendas e compósitos foram confeccionados na proporção de 80:20, sempre com o PCL em maior proporção. A tabela 4.2 apresenta os valores de massa utilizados para a confecção dos filmes, bem como espessura dos mesmos, volumes de solvente utilizados e a temperatura de amolecimento de cada filme.

Tabela 4.2. Filmes poliméricos confeccionados.

<b>Filme</b>	<b>Espessura (µm)</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Solvente (mL)</b>	<b>T (VICAT) (C°)</b>
<b>PCL100</b>	100	0,701	15	40
<b>PCL150</b>	150	0,350	15	40
<b>PCL200</b>	200	1,35	15	40
<b>PLGA100</b>	100	0,275	19	50
<b>PLGA150</b>	150	1,23	27	50
<b>PLGA200</b>	200	1,65	32	50
<b>PLA100</b>	100	1,91	22	60
<b>PLA150</b>	150	3,04	30	60
<b>PLA200</b>	200	3,85	30	60
<b>PCL/PLA</b>	150	0,910;0,190	18	40
<b>PCL/PLGA</b>	150	0,880;0,160	15	40
<b>PCL/PLA/Zeo</b>	150	0,910;0,190;0,05	20	40
<b>PCL/PLGA/Zeo</b>	150	0,910;0,190;0,05	20	40

## **4.2. Técnicas de caracterização**

Os filmes poliméricos confeccionados foram caracterizados por meio das técnicas de Espectrofotometria UV-Vis, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG), Transparência, espessura, Absorção Atômica, ensaio de degradação hidrolítica e permeabilidade a vapor de água e ensaios de tração.

### **4.2.1. Transmissão radiação UV-VIS**

As análises de espectrofotômetro foram realizadas com o intuito de medir a transmitância de cada um dos filmes, podendo assim analisar qual deles teria uma maior capacidade de bloqueio à radiação, as análises foram realizadas no departamento de Física do Tecnopuc, em um espectrofotômetro PerkinElmer – Lambda 35.

### **4.2.2. Análise Termogravimétrica - TGA**

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para verificar a estabilidade térmica dos filmes poliméricos preparados com um analisador Universal V2.6D (TA Instruments). As análises foram realizadas no Laboratório Analítico de Insumos Farmacêuticos – LAIF em um analisador SDT (modelo Q600, TA Instrunet). As amostras foram aquecidas de 25 até 800 °C com fluxo de ar de 60 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>, a uma taxa de aquecimento de 20 °Cmin<sup>-1</sup>.

#### **4.2.3. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC**

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mede quantitativamente as mudanças de entalpia em função da temperatura e do tempo e é utilizada para investigar propriedades térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos.

As análises térmicas por DSC dos filmes analisados neste trabalho foram realizadas no Laboratório Analítico de Insumos Farmacêuticos – LAIF em um analisador SDT (modelo Q600, TA Instrument). As amostras foram aquecidas de 25 até 200°C, seguida de um resfriamento para 0°C, e foi realizado um segundo aquecimento até 200 °C, todos os ciclos realizados em uma taxa de aquecimento de 10°C/min. As curvas de DSC foram produzidas com o auxílio de um programa, Universal V4.5ª TA instrument.

#### **4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV - FEG)**

A análise da superfície das amostras é necessária para identificar a formação dos domínios poliméricos nas blendas e compósitos preparados, bem como sua miscibilidade e a presença de Zeólita 13x nos compósitos preparados.

As avaliações morfológicas das amostras foram obtidas com um microscópio Inspect F50, da marca FEI, operando a 10kV. Todas as amostras foram preparadas na forma de filme e metalizadas com ouro. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LaCEMM da PUCRS).

#### **4.2.5. Transparência**

As análises de transparência foram realizadas visualmente nos filmes confeccionados. Os filmes foram colocados em cima de uma folha de papel, sendo assim possível comparar a transparência dos filmes.

#### 4.2.6. Permeabilidade a vapor de água

O sistema de permeabilidade de vapor de água foi montado de acordo com a ASTM – E96/E96M – 16 (2016). Esta análise destina-se a avaliar a capacidade de barreira a vapor de água de cada um dos filmes confeccionados, através de pesagens de sua massa ao longo do tempo.

O porta amostra utilizado, Figura 4.1, para a análise de permeabilidade de vapor de água foi confeccionado no Laboratório de Química Ambiental – LQAMB da Faculdade de Química - PUCRS. O mesmo é feito de Teflon, devido à alta hidrofobicidade que este material possui.

Os filmes foram cortados com o auxílio de um pistão, para serem obtidas amostras com 47 mm de diâmetro. A análise foi realizada em triplicata. Aproximadamente 0,8 g de agente dessecante ( $\text{CaCl}_2$ ) foram pesados e acrescentados no interior de cada porta amostra. Após esta etapa, os filmes já cortados foram adicionados aos porta amostra na parte superior entre dois o'ring e prensado com tampa do porta amostra como é ilustrado na Figura 4.1.

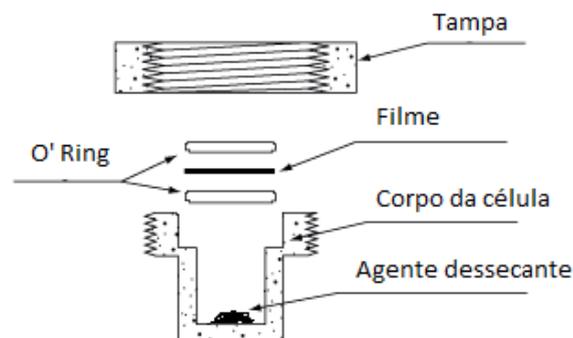


Figura 4.1. Porta amostra utilizado nas análises de permeabilidade a vapor de água.

Os porta amostras foram postos em um dessecador, com temperatura e umidade controladas, onde permaneceram por 48h. Os porta amostras foram pesados periodicamente de hora em hora até que a massa do mesmo se mantivesse constante. Para controlar a umidade foi preparada uma solução de nitrito de sódio saturada que foi acrescentada no fundo do dessecador visando

manter a umidade relativa do ar em 65%. O sistema de permeabilidade a vapor de água é ilustrado na Figura 4.2.



Figura 4.2. Sistema de permeabilidade a vapor de água.

#### 4.2.7. Ensaio de degradação hidrolítica

O ensaio de degradação *in vitro* dos sistemas poliméricos foi realizado com base na norma ASTM F1635 – 11 (2011). Este ensaio destina-se a avaliar a perda de massa, as alterações sofridas no material.

Os filmes foram cortados em círculos de 0,5 cm de diâmetro, pesados e postos em tubos Falcon contendo 5 mL de solução tampão fosfato salino (PBS). Os tubos foram colocados em uma mesa agitadora com agitação de 60 rpm e termostato, mantendo a temperatura em 37°C. De cada filme foram retiradas 5 amostras. Após cada tempo de incubação (7, 14, 30, 60, 90, 120 dias) as amostras foram retiradas da incubadora e lavadas com água destilada para a retirada dos resíduos de PBS. Em seguida, foi realizada a pesagem da massa úmida (pesagem da amostra úmida que é realizada logo após a retirada da amostra da solução). Depois de secas a temperatura ambiente por 24h foram novamente pesadas (massa seca).

Uma amostra de embalagem comercial de cosmético foi preparada e incubada nas mesmas condições dos demais filmes com o intuito de ser utilizada como referência.

O equipamento utilizado para realizar a degradação foi uma agitadora modela MA-140/CF – Marconi, com controle de temperatura e níveis de agitação.

A perda de massa foi calculada através da Equação 4.1:

$$\% \text{ Perda de Massa} = \left( \frac{P_0 - P_t}{P_0} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Sendo  $P_0$  correspondente ao peso da massa antes do teste de degradação e  $P_t$  o peso da massa seca após cada tempo de degradação.

Para as medidas das massas dos filmes utilizou-se uma balança analítica de cinco casas decimais, marca Servylab.

Para medir o pH das soluções utilizou se pHmetro, marca Marconi.

A figura 4.3 mostra o equipamento utilizado para a análise de degradação hidrolítica.

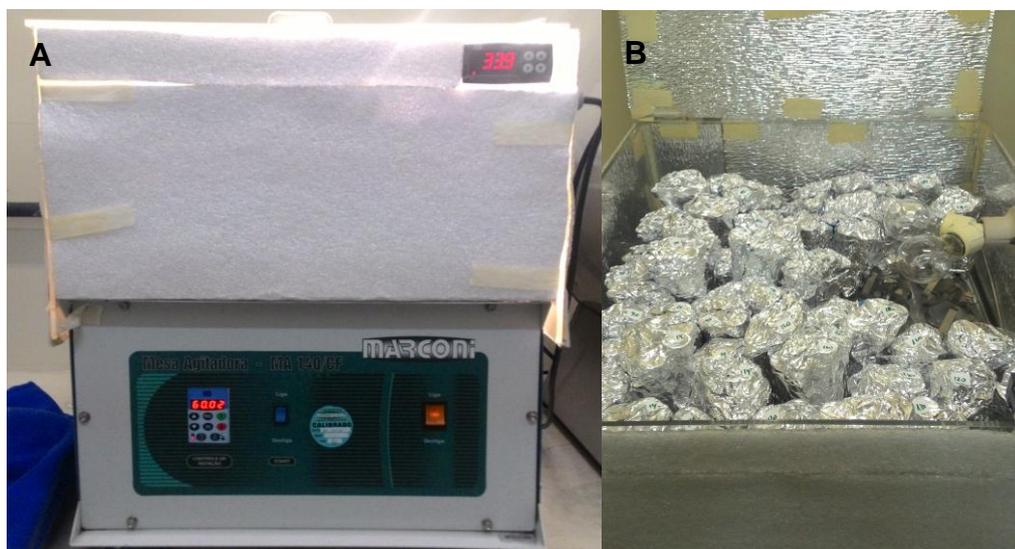


Figura 4.3. (a) Incubadora termostatzada; (b) Quintuplicada das amostras em degradação.

#### 4.2.8. Espessuras

Variando a massa dos polímeros e mantendo a mesma área da placa de petri foi possível preparar filmes poliméricos com diferentes espessuras, de aproximadamente 100, 150 e 200  $\mu\text{m}$ . Com o auxílio de Micrômetro da marca Ultra Germany as espessuras foram medidas e o desvio padrão foi calculado através da Equação 4.2. As medidas foram realizadas nas bordas dos filmes em formato de “X” e uma no centro do filme, sendo o valor calculado de espessura para cada filme uma média destes cinco pontos médios.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^N (X - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (4.2)$$

#### 4.2.9. Espectroscopia de Absorção Atômica por chama (FAAS)

As análises de Si e Al foram realizadas empregando-se um Espectrôfotometro de Absorção Atômica (FAAS), modelo Varian – AA 55. Os parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante estão descritos na tabela 4.3. Essas análises foram realizadas nas soluções de degradação das amostras de cada um dos filmes, com o objetivo de verificar a eventual degradação das zeólitas no meio da degradação dos compósitos.

Tabela 4.3. Parâmetros Instrumentais do FAAS empregados na quantificação de Al e Si.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Chama	Fenda	Corrente (mA)
Al	256,8	Oxido Nitroso (reduzida)	0,5	10
Si	251,6	Oxido Nitroso (reduzida)	0,2	10

#### **4.2.10. Ensaio mecânico**

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas de acordo com o método ASTM D882-02 (American Society for Testing and Materials – ASTM, 2000). Os corpos de prova foram cortados em formato de fita (80 mm de comprimento e 20 mm de largura). O teste foi realizado em quintuplicata de cada um dos filmes analisados, em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca Lloyd instrument, modelo LR5K- plus, operando com célula de carga de 100 N. O teste foi realizado com velocidade 100 mm/min.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Medidas de Espessuras

A espessura dos filmes é um dado importante quando se considera as propriedades referentes ao bloqueio de radiação e vapor de água.

A tabela 5.1 reúne as espessuras obtidas dos filmes poliméricos que foram preparados.

Tabela 5.1. Espessuras dos filmes confeccionados.

Filmes	Espessuras ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )
PLA100	90	11
PLA150	157	16
PLA200	212	17
PLGA100	111	9,2
PLGA150	170	9,5
PLGA200	208	23
PCL/PLA	142	17
FPCL/PLGA	147	5,5
PCL/PLA/Zeo	151	14
PCL/PLGA/Zeo	143	14
PCL100	157	25
PCL150	131	15
PCL200	226	52

Os valores de espessura calculados para cada um dos filmes seguem a metodologia descrita no item 4.2.8. Os valores de espessura associado a cada um

dos filmes é satisfatório, tendo em vista que está na faixa das espessuras desejadas: 100, 150 e 200  $\mu\text{m}$

## 5.2. Propriedades ópticas dos filmes poliméricos preparados

Podemos observar nos filmes poliméricos da Figura 5.1, que o filme de PLGA (A) é totalmente transparente, isto se dá devido ao PLGA ser um polímero amorfo, onde parte de suas cadeias poliméricas estão aglomeradas na forma de “novelos”. Os filmes de PCL (B) e PLA (C), apresentam um aspecto opaco devido a serem polímeros semicristalinos, onde suas cadeias poliméricas estão melhores alinhadas e agrupadas, proporcionando assim um aspecto opaco ao filme polimérico.

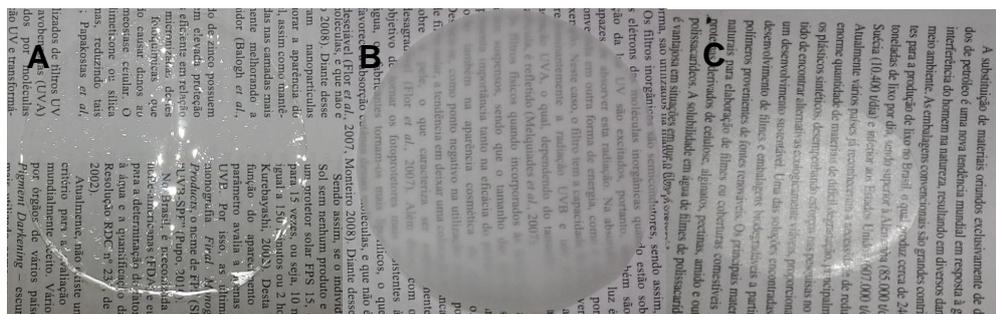


Figura 5.1. (A) Filme de PLGA; (B) Filme de PCL; (C) Filme PLA.

Os filmes PCL/PLA (A) e PCL/PLGA (B) da figura 5.2, possuem aspecto opaco devido à quantidade de PCL presente nas blends e a compatibilidade das cadeias poliméricas de ambos os polímeros. Visualmente, através da análise de transparência, não é possível distinguir qual dos dois polímeros, PLA ou PLGA, possui uma melhor compatibilidade com o PCL, mas aparentemente ambos polímeros possuem uma boa distribuição no mesmo, pois o filme apresenta aparência uniforme.

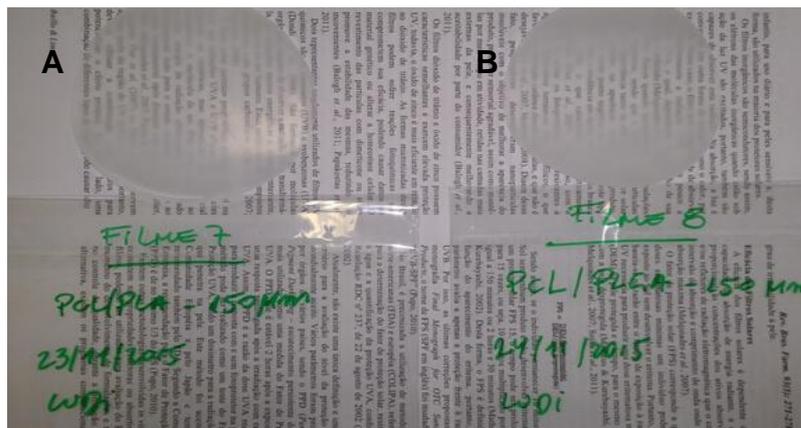


Figura 5.2. (A) Blendas PCL/PLA; (B) Blendas PCL/PLGA.

Na Figura 5.3, podemos observar o aspecto opaco dos filmes PCL/PLA/Zeo (A) e PCL/PLGA/Zeo (B). A incorporação da zeólita às blendas não alterou visualmente o caráter opaco dos filmes. Nos compósitos, assim como nas blendas, a opacidade está relacionada a maior quantidade de PCL presente em ambos os filmes.

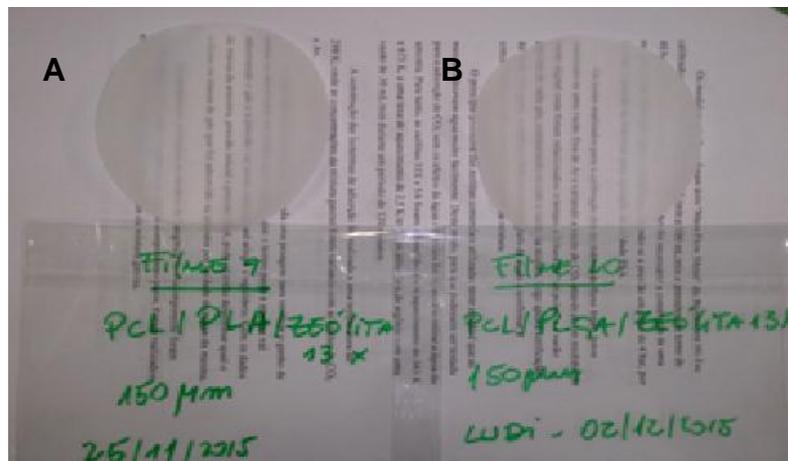


Figura 5.3. Compósito PCL/PLA/Zeo (A) ; Compósito PCL/PLGA/Zeo (B).

O bloqueio à radiação de uma embalagem é importante quando o produto que está contido no seu interior é sensível à radiação e pode sofrer alterações indesejáveis. O caráter opaco e a espessura dos filmes estão diretamente relacionados com a passagem de radiação através do mesmo, ou seja, a transmitância associada a um filme opaco e com uma maior espessura é menor quando comparada a um filme transparente de mesma espessura.

A transmitância dos filmes confeccionados foi medida através de um espectrofotômetro UV-Vis.

Como podemos observar nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6, que relaciona filmes poliméricos de mesmo polímero, porém com espessuras diferentes, observamos que à medida que aumentamos a espessura dos filmes, menor é a sua transmitância, ou seja, menos radiação passa através do filme. Na Figura 5.1, observamos que o filme de PCL com espessura de 200  $\mu\text{m}$  possui uma transmitância próxima de zero.

O bloqueio da radiação é importante quando se tem cosméticos sensíveis a luz, que podem vir a sofrer alterações quando a luz passa através da embalagem em contato com o cosmético.

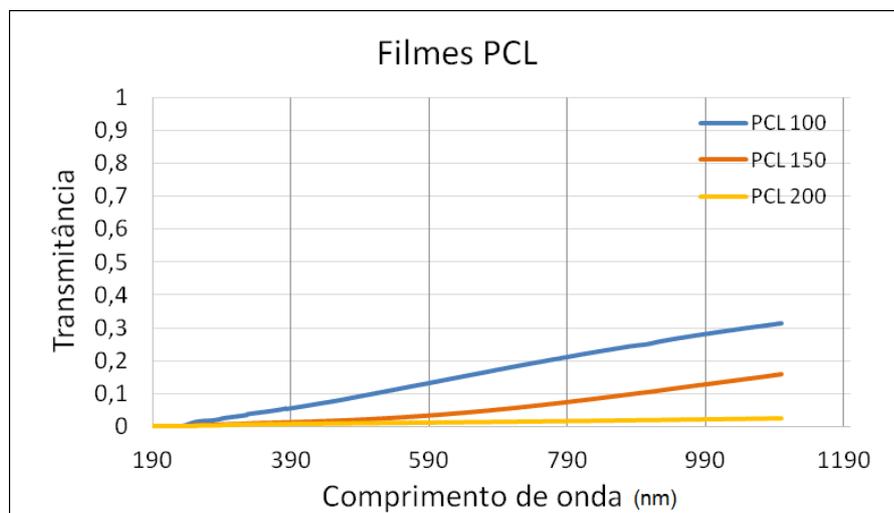


Figura 5.4. Espectro de transmitância de filmes de PCL com diferentes espessuras (100, 150, 200  $\mu\text{m}$ ).

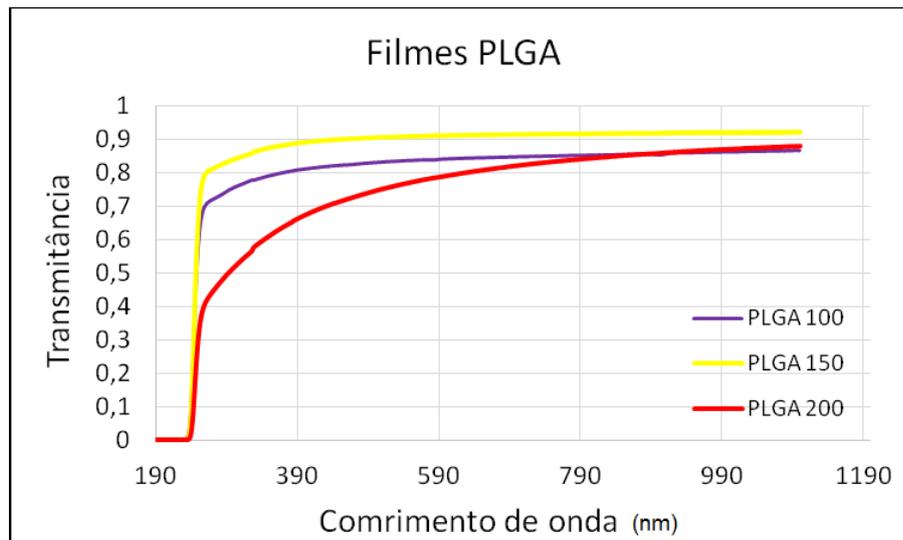


Figura 5.5. Espectro de transmitância de filmes de PLGA com diferentes espessuras (100, 150, 200  $\mu\text{m}$ ).

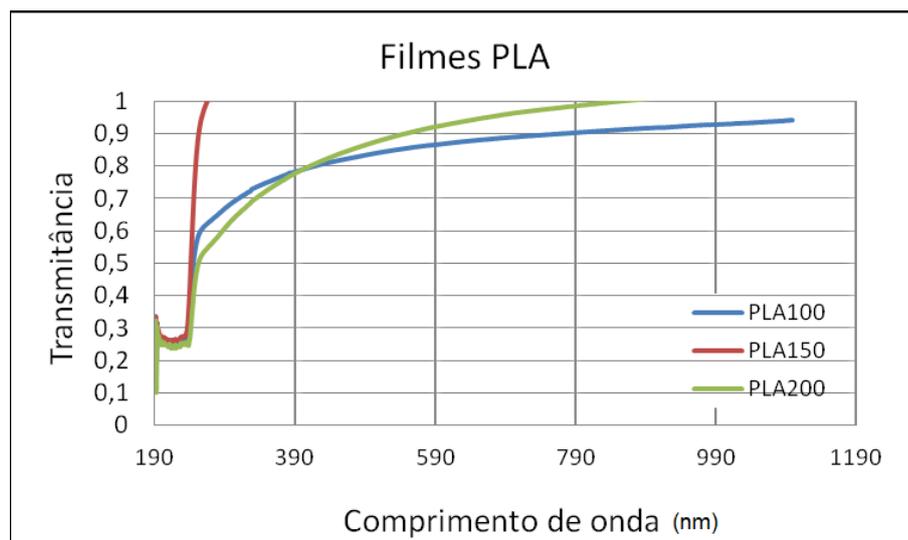


Figura 5.6. Espectro de transmitância de filmes de PLA com diferentes espessuras (100, 150, 200 $\mu\text{m}$ ).

Na Figura 5.7. podemos observar que os filmes PCL/PLGA, PCL/PLA/Zeo e PCL/PLGA/Zeo apresentam aproximadamente zero de transmitância, porém quando destacamos melhor a região onde as curvas estão presentes, é observado que elas não estão sobrepostas e existe uma pequena diferença entre os valores de transmitância relacionado a cada filme. O filme PCL/PLA apresenta zero de transmitância e por este motivo não podemos observá-la no gráfico. Este fato pode ser decorrente da compatibilidade dos polímeros constituintes da blenda e aos dois serem semi-cristalinos.

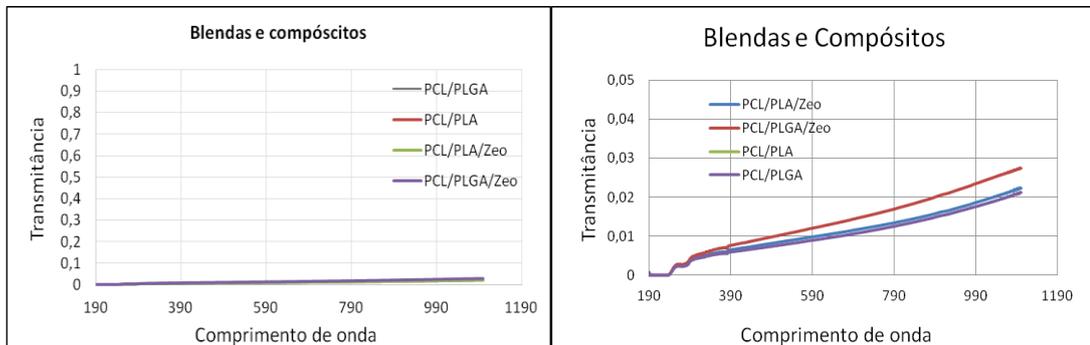


Figura 5.7. Espectro de transmitância de filmes de PCL/PLGA, PCL/PLA, PCL/PLA/Zeo e PCL/PLGA/Zeo, ambos com espessura de 150  $\mu\text{m}$ .

Todos os sistemas avaliados apresentam propriedades óticas apropriadas. A incorporação de zeólita não modificou significativamente essa propriedade.

### 5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura – FEG

A morfologia da superfície dos filmes preparados foi avaliada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura. Na Figura 5.8. é possível observar a formação de domos, que são domínios característicos da PCL [52], presentes em todas as amostras preparadas.

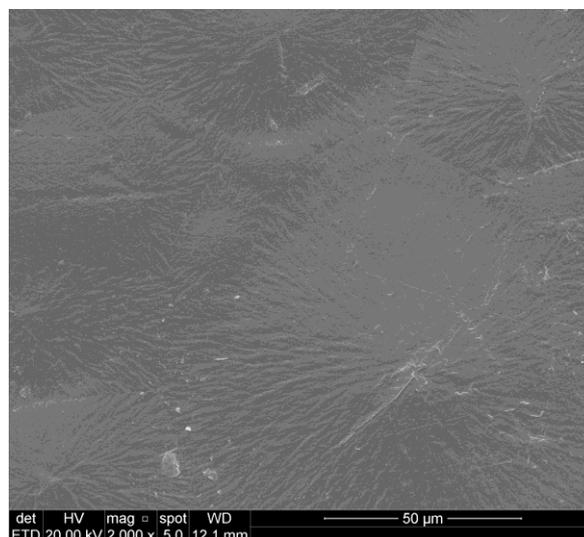


Figura 5.8. Filme de PCL com magnitude de 2000x.

A Figura 5.9 apresenta as micrografias das blendas PCL/PLGA e PCL/PLA contendo zeólitas dispersas. É possível observar na blenda de PCL/PLGA/zeólita os domínios de PLGA, na forma de pequenas esferas, dispersados na matriz polimérica de PCL.

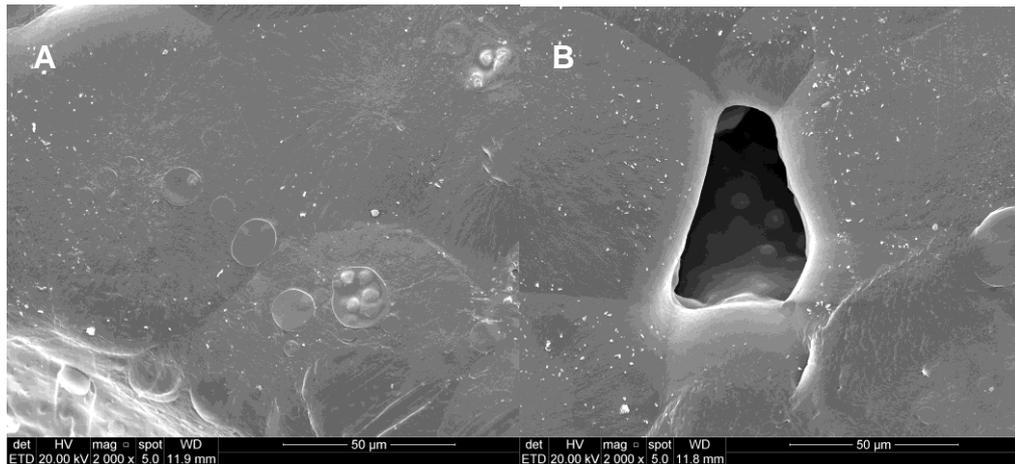


Figura 5.9. Filmes (a) PCL/PLGA/Zeo e (b) PCL/PLA/Zeo com magnitude de 2000x.

Na Figura 5.10, podemos observar a presença de poros na superfície dos filmes, os mesmos são observados em menor proporção no filme PCL/PLGA/Zeo (D) e praticamente não são encontrados no filme PCL/PLGA (c). Este fato pode ser associado com a compatibilidade dos domínios dos polímeros constituintes de cada um dos filmes, mas também pode estar associado à taxa de evaporação do solvente presente em cada um dos filmes. Fatores como umidade relativa do ar e temperatura ambiente estão diretamente relacionados à evaporação do solvente e podem fazer com que a superfície do filme seja alterada.

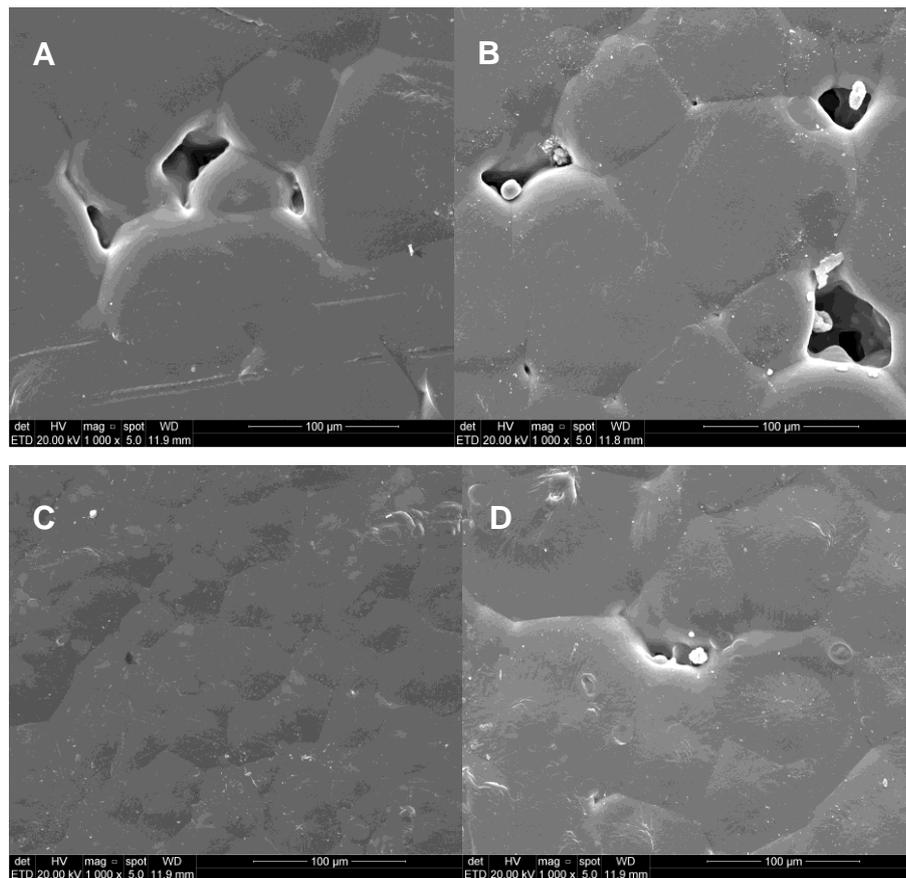


Figura 5.10. Micrografia dos Filmes: PCL/PLA (A); PCL/PLA/Zeolite (B); PCL/PLGA (C); PCL/PLGA/Zeolite (D).

Para uma melhor visualização de como os domínios dos polímeros que contituem cada um dos filmes encontram-se distribuídos no interior dos filmes e como a Zeólita 13X encontra-se dispersa, foi realizada a quebra criogênica dos filmes com o intuito de obter imagens transversais dos filmes.

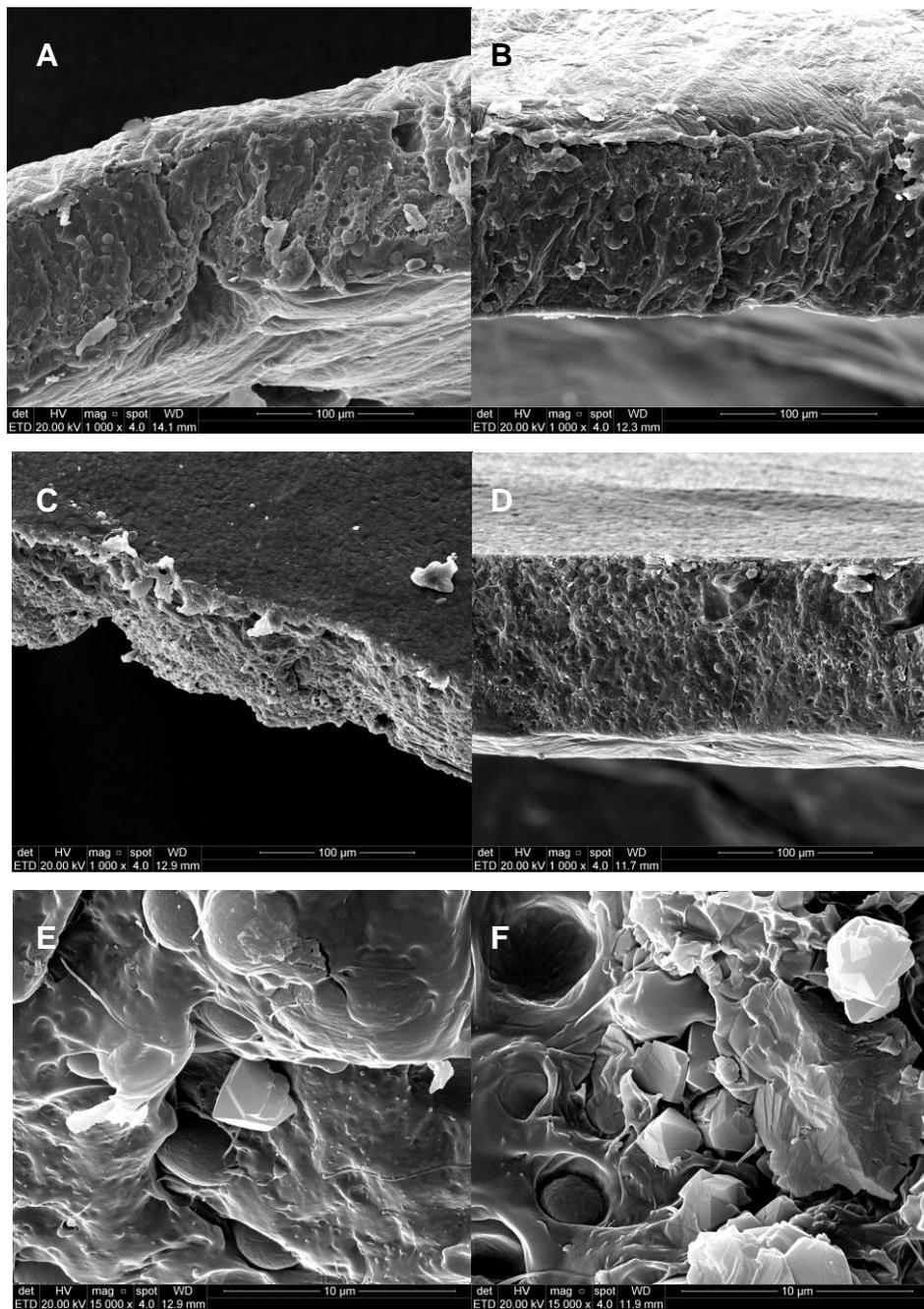


Figura 5.11. Filme PCL/PLA (A); Filme PCL/PLGA (B); Filme PCL/PLA/Zeo (C) e (E) filme PCL/PLGA/Zeo (D) e (F).

Pode-se observar nas Figura 5.11, que os polímeros possuem uma boa compatibilidade, os domínios de PLA e PLGA encontram-se em menor quantidade e na forma de esferas e bem distribuídos ao longo de toda a PCL que está presente em maior quantidade no filme.

Como pode ser observado a Zeólita 13X não alterou significativamente a miscibilidade dos polímeros que constituem os filmes em que a mesma está presente. A Zeólita 13X apresenta uma boa incorporação a matriz polimérica com o podemos observar as Figura 5.11 (E) e (F).

#### 5.4. Análise Termogravimétrica – TGA

Como pode ser verificado na Tabela 5.2, a análise térmica mostra que a incorporação do PLA e PLGA na matriz de PCL, aumentou a temperatura de início de degradação ( $T_{0set}$ ) dos filmes PCL/PLA e PCL/PLGA. O mesmo foi verificado para as temperaturas onde ocorre a máxima degradação ( $T_{máx}$ ). Nos filmes com a incorporação de Zeólita 13X o mesmo comportamento foi verificado, com exceção do filme PCL/PLGA/Zeo, onde a  $T_{máx}$ . manteve - se constante. Esses resultados demonstram que a adição de 20% do PLA ou do PLGA no PCL, bem como da zeólita nas blendas, melhorou ou não prejudicou a resistência térmica do material polimérico, o que é um fator importante para o processamento de embalagens.

Tabela 5.2. Faixa de temperatura do início da perda de massa ( $T_{0set}$ ) e faixa de temperatura em que ocorre a taxa máxima de degradação ( $T_{máx}$ ).

<b>Filme</b>	<b><math>T_{0set}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{máx}</math> (°C)</b>
<b>PCL</b>	310	397
<b>PLA</b>	293	314
<b>PLGA</b>	319	376
<b>PCL/PLA</b>	379	435
<b>PCL/PLGA</b>	383	441
<b>PCL/PLA/Zeo</b>	400	435
<b>PCL/PLGA/Zeo</b>	360	397

## 5.5. Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A Figura 5.12 apresenta os resultados de DSC dos filmes preparados.

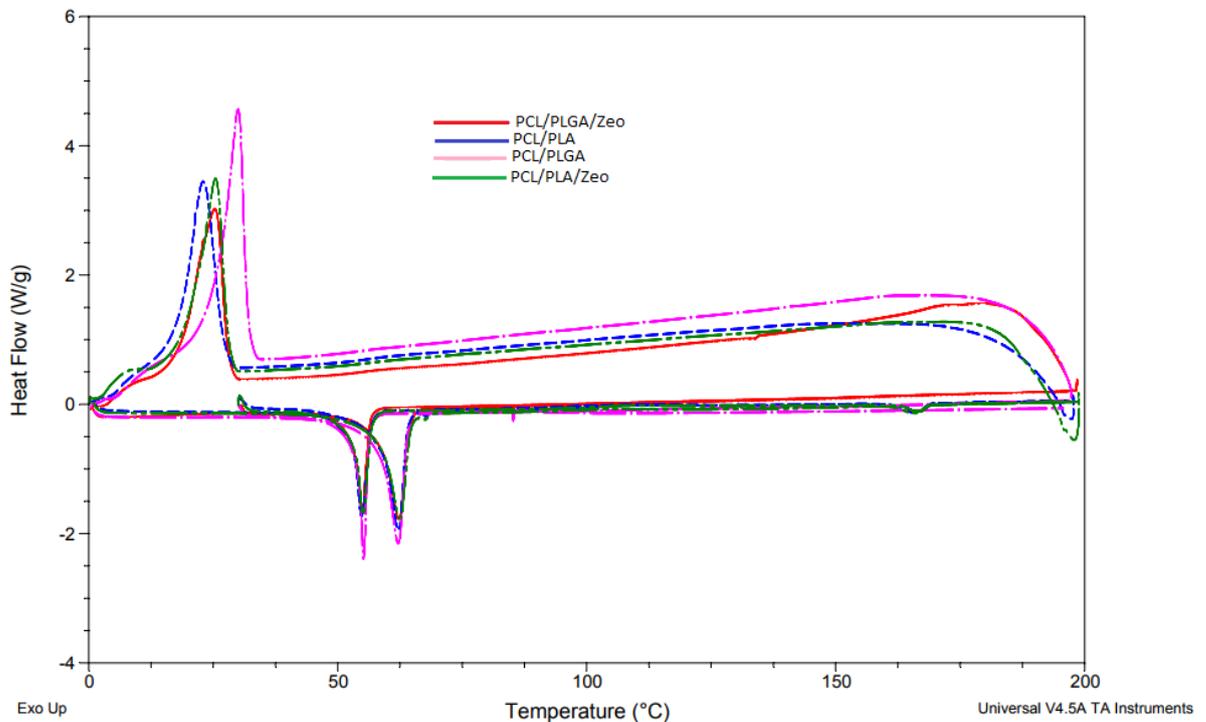


Figura 5.12. Curvas de DSC dos filmes PCL/PLA, PCL/PLGA, PCL/PLA/Zeo e PCL/PLGA/Zeo.

A temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) de um polímero corresponde a um valor médio numa faixa de temperatura em que ocorre o desaparecimento dos cristalitos durante o aquecimento.

Como pode ser verificado na tabela 5.3 e no termograma presente na Figura 5.12, a análise das curvas de DSC mostram que a incorporação de PLA na matriz de PCL não alterou a  $T_m$ . O PLGA também não alterou a  $T_m$  quando incorporado à matriz de PCL, devido ser um polímero amorfo e não possuir  $T_m$ .

A adição de PLA e Zeólita diminuiu a temperatura de cristalização. Quando um polímero fundido é resfriado, o polímero atinge uma temperatura baixa o suficiente ( $T_c$ ), onde um grande número de cadeias poliméricas se organizam de forma regular [42].

A adição de PLA e a incorporação de zeólita dificultaram o alinhamento das cadeias do PCL durante o processo de resfriamento.

Tabela 5.3. Valores das temperaturas de cristalização (T<sub>c</sub>), temperatura de fusão cristalina (T<sub>m</sub>) dos filmes analisados.

<b>Filme</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>
<b>PCL150</b>	34	60
<b>PLA150</b>	132	165
<b>PLGA150</b>	-	-
<b>PCL/PLA</b>	23	55;166
<b>PCL/PLGA</b>	30	55
<b>PCL/PLA/Zeo</b>	25	55;166
<b>PCL/PLGA/Zeo</b>	25	55

## 5.6. Permeabilidade a vapor de água

A tabela 5.4. exibe os valores de permeabilidade ao vapor de água obtido para os filmes de PCL100, PCL150, PCL200, PLGA100, PLGA150, PLGA200, PLA100, PLA150, PLA200, PCL/PLA, PCL/PLA/Zeo.

Esta análise seguiu a metodologia descrita no item 4.2.6, na temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa do ar de  $65 \pm 5\%$ .

Tabela 5.4. Valores da permeabilidade de vapor de água (WVP) e taxa de permeabilidade ao vapor de água (WVPC) dos filmes confeccionados.

Filme	WVP X $10^{-7}$ kg/m <sup>2</sup> s	Dp ±	WVPC X $10^{-14}$ kg/m <sup>2</sup> s Pa	Dp ±
PCL 100	3.03	0,9	2.1	0,1
PCL 150	4,12	0,4	4,2	0,4
PCL 200	3.06	0,8	4.1	0,2
PLA 100	2.11	0.1	7.5	0.01
PLA 150	1.16	0.1	1.45	0.1
PLA 200	1.89	0.1	3.2	0.5
PLGA 100	3.66	0.1	2.5	0.1
PLGA 150	3.02	0.1	3.8	0.1
PLGA 200	2.81	0.1	5.0	0.3
PCL/PLA 150	2,03	0,4	2,07	0,2
PCL/PLA/Zeo 150	2,71	0,05	2,76	0,05

No cálculo da permeabilidade ao vapor de água (WVP) não é considerado o valor da espessura do filme que foi analisado. Na taxa de permeabilidade ao vapor de água (WVPC) o valor da espessura é considerado no cálculo, sendo assim possível a comparação entre todos os filmes.

Quando se confere os resultados de WVPC das blendas preparadas, observa-se que o filme que apresentou o melhor bloqueio à passagem de vapor de água foi PCL/PLA, e o filme que mostrou o pior bloqueio foi o PLA100.

Quando comparamos os filmes de PCL com diferentes espessuras, observamos que existe uma diferença pouco significativa entre os valores apresentados de WVPC para os filmes com 150 e 200  $\mu\text{m}$  de espessuras, isto significa que está passando aproximadamente a mesma quantidade de vapor de água pelos dois filmes. Porém quando comparamos o filme PCL100 com os demais filmes de PCL, observamos que apresenta um bloqueio à passagem de água 2 vezes mais eficiente do que os filmes mais espessos (PCL 150 e PCL 200).

Considerando os filmes de PLA, não foi observado e o melhor resultado foi observado para o filme com espessura intermediária, PLA 150. Já para o PLGA o melhor bloqueio à passagem de vapor de água foi verificado para o filme de menor espessura.

Quando comparamos os filmes de PCL 150 com os filmes PCL/PLA e PCL/PLA/Zeo, ambos com espessuras de 150  $\mu\text{m}$ , observamos que a incorporação do PLA e da zeólita melhorou a taxa de permeabilidade ao vapor de água. Porém, a adição da zeólita à blenda PCL/PLA determinou um aumento no valor da taxa de permeabilidade a vapor de água. Este resultado pode estar relacionado ao fato de a zeólita ter por natureza a tendência de absorver água. Sendo assim este valor não necessariamente está associado a passagem de vapor de água pelo filme, podendo assim ter ficado parte desta massa adsorvida na zeólita que se encontra incorporada ao filme. Além do mais, apesar de não ter sido facilmente visualizado por MEV, a presença de zeólita pode ter proporcionado mais vazios na estrutura do filme, o que poderia proporcionar uma maior passagem de vapor de água através do filme.

No entanto deve ser considerado que a dificuldade da análise dos resultados de WVPC obtidos está relacionado ao controle da espessura da amostra e a presença de vazios durante a preparação do filme pela técnica de evaporação do solvente. A taxa de evaporação do solvente depende de temperatura e umidade relativa do ar e pode favorecer a formação de imperfeições nos filmes. Os filmes não foram confeccionados no mesmo dia e ou ambiente com

temperatura e umidade controladas. Assim, filmes menos espessos podem apresentar menos vazios e portanto apresentarem um melhor bloqueio frente a passagem de água do que um filme do mesmo polímero com maior espessura, porém com mais vazios.

Erros relacionados às espessuras do filme estão associados às medidas de WVPC, tendo em vista que são retiradas 3 amostras de cada um dos filmes e cada uma das amostras pode ter uma espessura diferente da esperada. Pode – se observar na tabela 5.1 que o desvio padrão associado a cada uma das medidas de espessura do filme é relativamente alta.

Porém comparando os resultados de WVP é observado uma proximidade nos valores relacionados a cada um dos filmes, independente da espessura associada ao filme. Valores de WVP próximos dos obtidos são encontrados na literatura [53, 54].

A análise de permeabilidade de vapor de água utilizada nas análises apresenta resultados mais coerentes quando diferentes polímeros são comparados entre si, sendo assim uma análise com sensibilidade maior para diferenciar a composição do filme e não sensível o suficiente para distinguir mudanças de espessuras em filmes com a mesma composição.

## **5.7. Ensaio de degradação**

Os polímeros biodegradáveis avaliados neste trabalho apresentam diferentes tempos de degradação e, portanto, foi avaliada a influência da adição de 20% de PLA ou PLGA no processo de degradação do PCL, bem como o da incorporação da zeólita nas blendas.

A seguir, são apresentados os resultados de perda de massa, medidas de pH e a morfologia das superfícies em função do tempo em que os filmes

sofreram a ação de degradação hidrolítica por meio do contato com uma solução tampão de fosfato salino (PBS), como descrito no Item 4.2.7.

Foram analisados filmes puros de PCL, PLA, PLGA, blendas poliméricas de PCL/PLA e PCL/PLGA e compósitos de PCL/PLA/Zeo e PCL/PLGA/Zeo.

### 5.7.1. Perda de Massa

A figura 5.13 exibe o gráfico de perda de massa obtido para os filmes de PCL, PLGA, PLA, PCL/PLA, PCL/PLGA, PCL/PLA/Zeo, PCL/PLGA/Zeo e a embalagem de estudo durante o tempo de degradação.

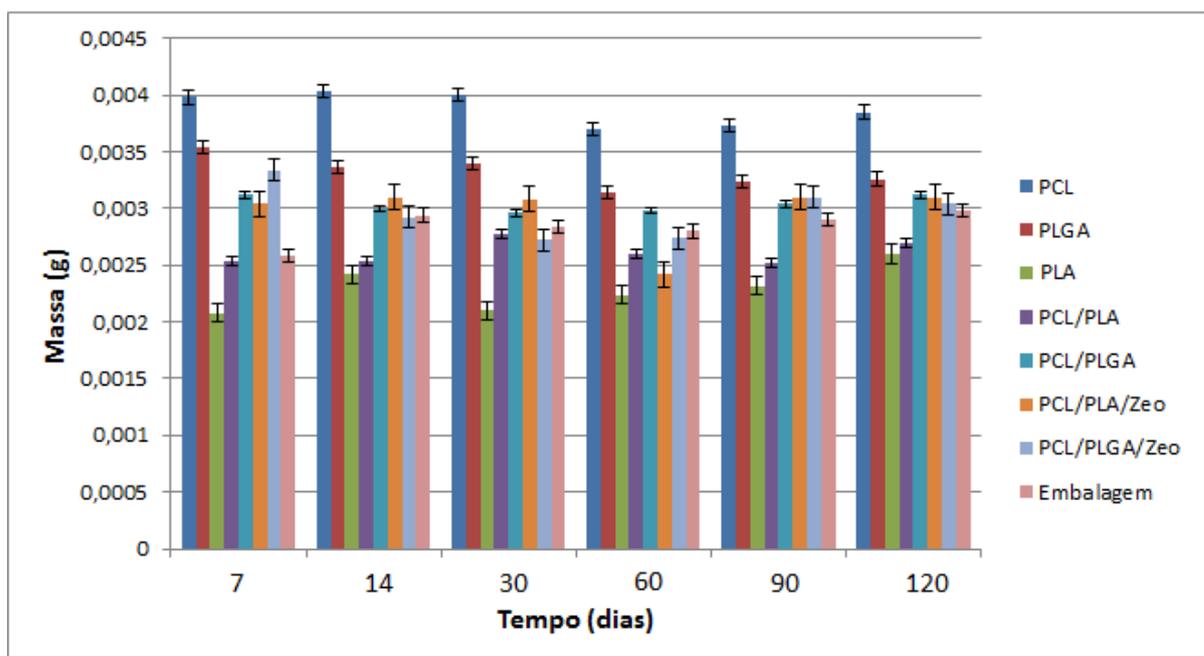


Figura 5.13. Gráfico do comportamento de massa até 120 dias.

O PCL é um polímero semi - cristalino, relativamente hidrofóbico e apresenta lenta degradação, superior a 1 ano [55]. A partir do gráfico podemos notar que não houve perda de massa em 120 dias de análise para todos os filmes analisados. Ferreira também observou que a perda de massa de blendas de PCL e PLGA é lenta e modificações significativas ocorrem após 120 dias de incubação nas blendas com maior percentual de PLGA (30%) [56].

Os filmes que obtiveram as maiores perdas de massa foram os de PCL, PLGA e PCL/PLGA/Zeo com 6%, 6% e 7% de perda respectivamente. O filme de PCL/PLGA apresentou 0,3% de perda de massa e os demais filmes apresentaram um pequeno ganho de massa ou mantiveram a sua massa. Este ganho de massa pode estar associado ao início do processo de degradação onde ocorre o processo de intumescimento dos materiais poliméricos.

Observa-se que a adição da Zeólita 13X na blenda PCL/PLGA acelerou o processo de degradação do filme quando comparados. O compósito PCL/PLGA/Zeo apresentou perda de massa de 7%, já o filme PCL/PLGA apenas 0,3%. Este fato pode estar associado a maior quantidade de vazios que a incorporação da Zeólita 13X pode ter proporcionado na estrutura do filme. Uma vez este filme tendo mais vazios, teria uma maior área de contato com a solução de degradação que está submerso e devido a isto esta perda de massa foi mais acentuada quando comparamos os dois filmes.

Comportamento semelhante não é observado quando comparamos os filmes PCL/PLA e PCL/PLA/Zeo. Em ambos os filmes a massa manteve-se constante, com um pequeno ganho de massa no filme PCL/PLA/Zeo. Este fato pode estar associado a característica que a Zeólita tem de absorver água, tendo em vista que o filme está submerso em uma solução hidrolítica. Também pode ser considerada a compatibilidade que os polímeros constituintes destes filmes possuem, tendo em vista que uma boa compatibilidade dos mesmos acarretaria em menos espaços vazios e conseqüentemente menor área de contato do filme com a solução de degradação.

### **5.7.2. Controle do pH**

Alterações no pH da solução de PBS (pH ~ 7,12) foram monitoradas em função do tempo de degradação.

A partir da Figura 5.14 observa-se que a solução tampão fosfato exposta às mesmas condições de temperatura e agitação (branco) manteve um comportamento de pH na faixa de 7,02 - 7,12, enquanto que as soluções dos demais filmes ficou na faixa de 7 - 7,2. Portanto a degradação até o período avaliado não acarretou em mudanças ao pH do meio, indicando que o processo de degradação não teve início.

A análise do pH confirma os resultados de perda de massa, isto é, o processo de degradação não teve início.

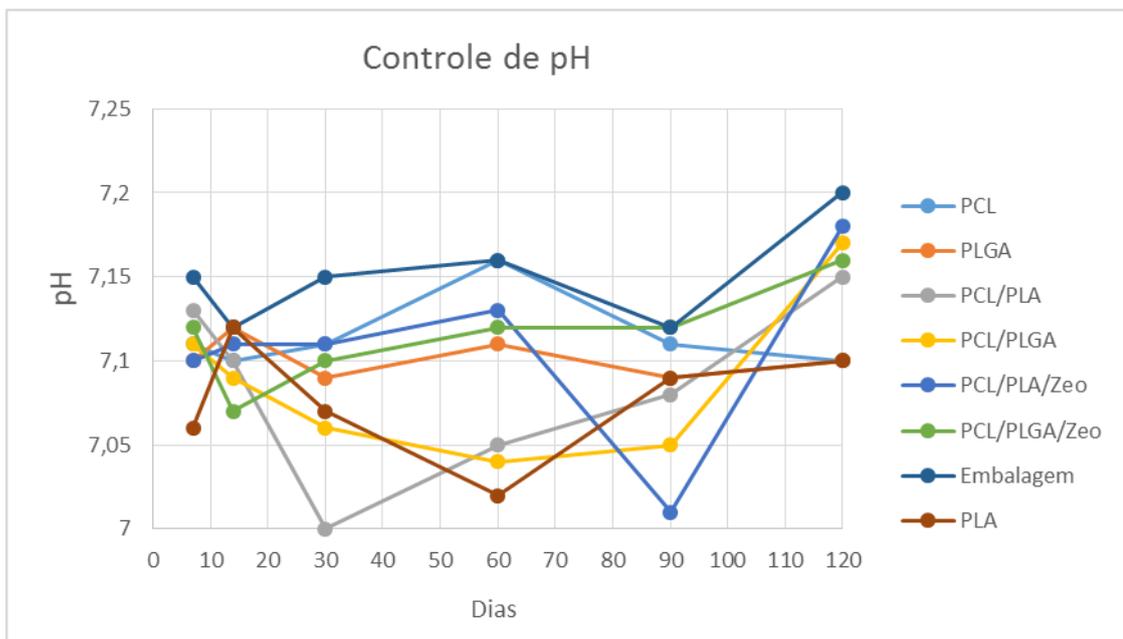


Figura 5.14. Monitoramento de pH ao longo do ensaio de degradação.

### 5.7.3. Análise Morfológica dos filmes durante a degradação.

O processo de degradação das amostras foi também acompanhado por meio de MEV.

Na Figura 5.15 observa-se a degradação dos filmes PCL entre 0 dias e 120 dias. Antes da degradação, o filme apresenta uma superfície lisa, sem relevos aparentes, podem ser observados os domínios do PCL, como descrito no item 5.1.

Com 60 dias de degradação a amostra começou a apresentar pequenas rachaduras na sua superfície, como pode ser observado na Figura 5.15 B. Ao final dos 120 dias de degradação, a superfície do filme de PCL apresenta –se coberta por rachaduras, indicando o início do processo de degradação.

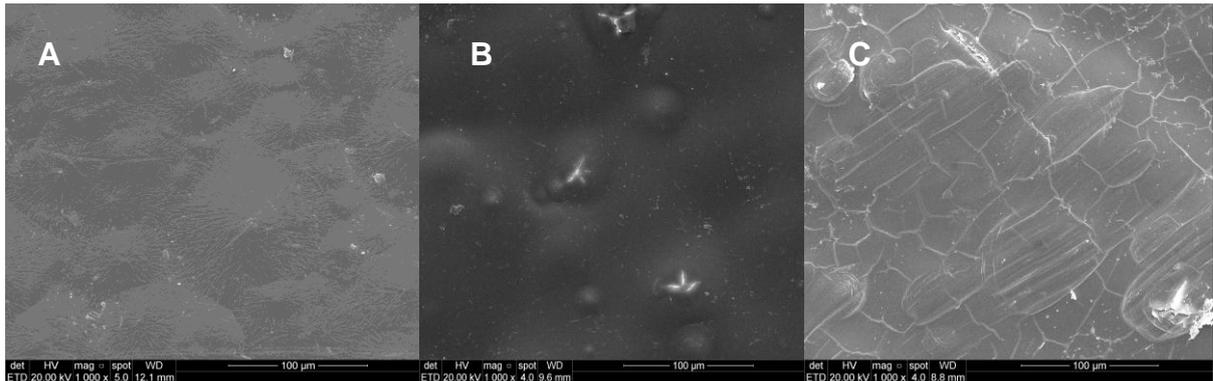


Figura 5.15. Imagem de MEV dos filmes de PCL com diferentes tempos de degradação e magnitude de 1000x (A) 0 dias; (B) 60 dias; (C) 120 dias.

Na Figura 5.16 podemos observar a degradação do filme PCL/PLA entre 0 dias e 120 dias. Antes da degradação é possível observar os domínios dos polímeros constituintes desde filme, os domínios de PLA praticamente não aparecem na imagem, pois estão cobertos pelo PCL que é o polímero que encontra-se presente em maior quantidade no filme. Com 60 dias de degradação é possível visualizar os domínios de PLA na superfície mais nitidamente, provavelmente devido ao processo de intumescimento; porém não houve alterações acentuadas na superfície do filme. Ao final dos 120 dias de degradação, a superfície do filme começa a apresentar rachaduras, porém alterações significativas não são observadas na superfície do filme.

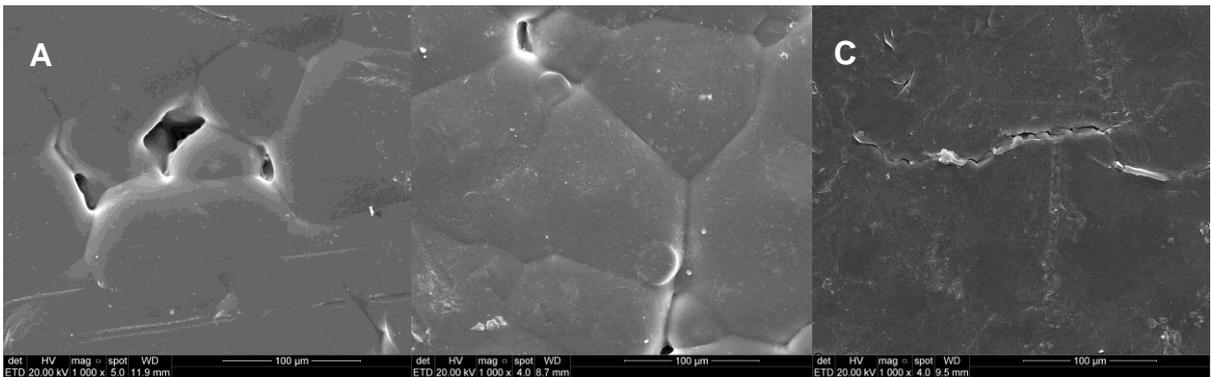


Figura 5.16. Imagem de MEV do filmes de PCL/PLA com diferentes tempos de degradação e magnitude de 1000x (A) 0 dias; (B) 60 dias; (C) 120 dias.

Comportamento semelhante à degradação do PCL/PLA é observado para o filme PCL/PLA/Zeo, indicando que a incorporação de zeólita 13X não modificou a superfície dos filmes, Figura 5.18 B. Ao final dos 120 dias de gradação, a superfície do filme começa a apresentar rachaduras assim como o filme de PCL/PLA.

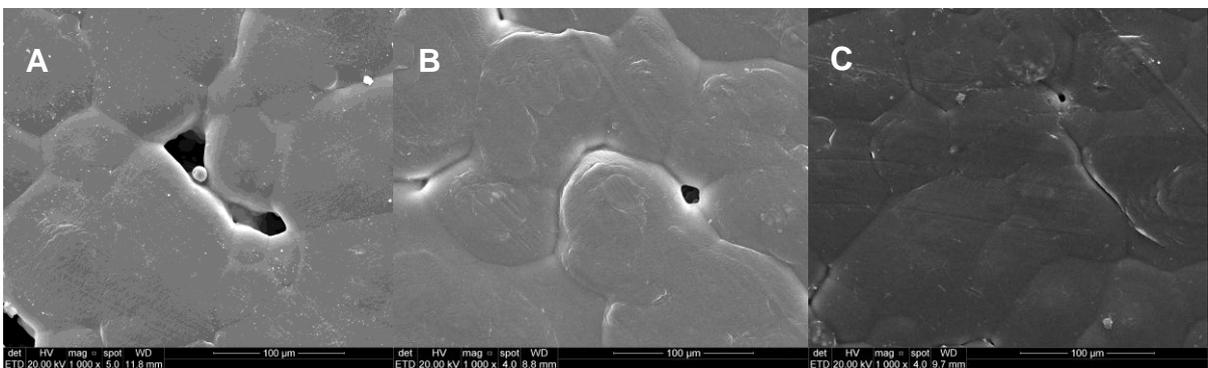


Figura 5.17. Imagem de MEV do filmes de PCL/PLA/Zeo, com diferentes tempos de degradação e magnitude de 1000x (A) 0 dias; (B) 60 dias; (C) 120 dias.

## 5.8. Espectroscopia de Absorção Atômica (FAAS)

Para acompanhar o processo de degradação e a possível desaluminação e desilinação da zeólita 13X presente no filme, foi realizada a análise de absorção atômica por chama nas soluções onde foi realizado o ensaio de degradação dos filmes.

Após realizada a degradação de cada um dos filmes, a solução em que os mesmos foram degradados foi analisada, com o intuito de verificar se a zeólita que está incorporada ao filme foi liberada para a solução à medida que a degradação ocorre.

Todos os tempos de degradação de cada filme foram analisados (7,14,30,60,90,120 dias). Não foi encontrado qualquer indício de que a zeólita tenha passado do filme para a solução até 120 dias de análise. As concentrações de Si e Al ficaram abaixo dos limites de detecção do método utilizado, com valores de 3 mg L<sup>-1</sup> e 5 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

### 5.9. Ensaio mecânico

Os ensaios de tração são os mais comuns entre todos os ensaios mecânicos. Os principais parâmetros que quantificam a resistência dos polímeros em ensaios de tensão deformação são: módulo de Young ou módulo de elasticidade; tensão e deformação no escoamento; tensão máxima; tensão e deformação na ruptura e a tenacidade [42]. Os ensaios mecânicos seguiram a metodologia descrita no item 4.2.9.

Na tabela 5.5, estão descritos os valores do módulo de Young dos filmes PCL, PCL/PLA, PCL/PLA/Zeo.

Tabela 5.5. Valores do módulo de Young relacionado a cada um dos filmes.

<b>Filmes</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
<b>PCL</b>	320
<b>PCL/PLA</b>	355
<b>PCL/PLA/Zeo</b>	439

O módulo de Young ou módulo de elasticidade está relacionado com a rigidez do material. A partir da Tabela 5.5, podemos observar que o filme de

PCL/PLA/Zeo apresentou o maior valor de módulo de Young, ou seja, a incorporação do PLA e de Zeólita ao PCL resultou num material mais rígido.

Podemos observar na Figura 5.18 que o PCL possui a maior tensão de ruptura e a maior tensão de escoamento, ou seja, a incorporação de PLA e Zeólita proporcionaram um abaixamento na tensão de ruptura e na tensão de escoamento do filme de PCL. Quando comparamos os filmes PCL/PLA e PCL/PLA/Zeo observamos uma mudança significativa na tensão de ruptura do filme e na tensão de escoamento que está relacionado à incorporação da zeólita no filme.

Outro fator a ser considerado quando analisamos a Figura 5.17 é a região de deformação plástica dos filmes analisados. A deformação plástica de um polímero começa a partir da tensão de escoamento do mesmo, que antes estava em um regime elástico, ou seja, ainda podia retornar ao seu estado inicial após a tensão que lhe foi aplicada. Quando o polímero entra na sua região de deformação plástica, ele não pode mais retornar ao seu estado inicial, pois as alterações que ocorreram no polímero se tornaram permanente.

A partir da Figura 5.18, é observado que o filme PCL apresenta uma maior região de deformação plástica do que os demais filmes. O filme PCL/PLA possui uma menor deformação plástica quando comparado com o filme PCL e o filmes PCL/PLA/Zeo praticamente não possui deformação plástica, a ruptura do corpo de prova acontece logo após a tensão máxima que o filme suporta.

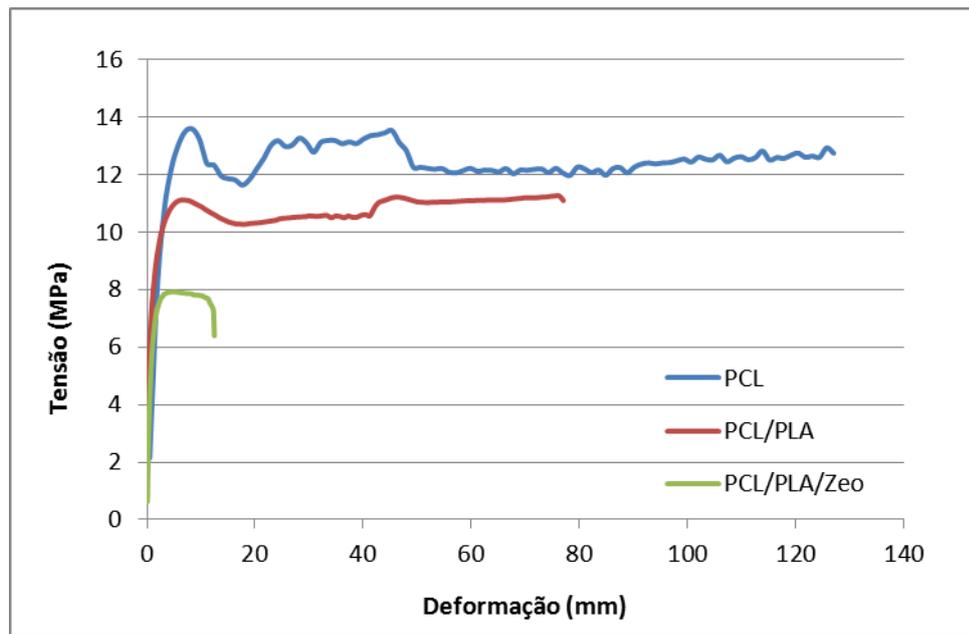


Figura 5.18. Gráfico tensão *versus* deformação.

Considerando as propriedades mecânicas, PCL puro é um material mais flexível com elevada resistência mecânica que o PLGA puro é rígido e quebradiço. A mistura dos dois polímeros resultou em um material com menor tensão de ruptura, tensão de escoamento e com menor plasticidade, Figura 5.18., um comportamento semelhante, porém mais pronunciado, foi verificado quando zeólita foi adicionada à blenda.

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A técnica de *Solvent Casting* mostrou-se satisfatória para a preparação dos filmes poliméricos com diferentes espessuras, porém ajustes experimentais a fim de garantir a homogeneidade na espessura dos filmes devem ser considerados.
- O filme da blenda PCL/PLA apresentou bloqueio total frente a passagem de radiação na faixa do UV-Vis através do mesmo. A adição de PLGA e zeólita ao PCL também apresentaram um ótimos resultados frente ao bloqueio da passagem de radiação, porém próximos de zero e não um bloqueio total.
- As imagens de MEV mostram que a zeólita 13x apresenta-se bem distribuída ao longo da matriz polimérica e tanto o PLA com o PLGA apresentam boa compatibilidade com o PCL, apresentando uma superfície uniforme ao longo de todo o filme.
- A adição de PLGA, PLA e zeólita à matriz de PCL melhoraram as propriedades térmicas dos filmes.
- O filme que melhor apresentou bloqueio à passagem de vapor de água quando comparado com os demais filmes confeccionados foi o PCL/PLA com  $2,05 \times 10^{-14}$  Kg/m<sup>2</sup>Pa.
- A incorporação de 20% de PLA ou PLGA à matriz de PCL, bem como, a incorporação de 5% de zeólita às blendas, não modificaram o processo de degradação até 120 dias de incubação. O maior percentual de perda de massa, 7%, foi verificado para o sistema PCL/PLGA/Zeo.
- A incorporação de PLA e zeólita ao PCL resultou num material mais rígido e quebradiço;

- Considerando as propriedades ópticas, térmicas, bloqueio ao vapor de água e tempo de degradação, todos os sistemas avaliados apresentam potencial para serem utilizados como embalagens descartáveis, destacando-se o sistema PCL/PLA.

## 7. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade a este trabalho, sugere-se:

- Avaliação de blendas com diferentes composições dos mesmos polímeros para a confecção de novos filmes poliméricos;
- Avaliação de um maior tempo de degradação;
- Estudo do bloqueio à passagem de oxigênio;
- Adição de plastificantes biodegradáveis a fim de melhorar as propriedades mecânicas das blendas e compósitos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CASTRO, A. G. & Pouzada, A. S. **As embalagens para a indústria alimentar.** Portugal: Instituto Piaget, 1991.

[2] SCHIMMELFENIG, C.; Santos, P. M.; & Berniem, E. **Inovação de embalagens.** *Revista de Administração e Ciências Contábeis do IDEHU*, 4(9), 1-15, 2009.

[3] LANDIM, A. P. M.; **Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil.** *Polímeros*, p. 82-92, 2016.

[4] OLIVEIRA, L. M.; Coltro, L.; Vercelino, A. R. M.; & Corrêa, G. E. E. **Embalagens Plásticas Flexíveis. Principais Polímeros e Avaliação de propriedades.** Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

[5] Associação Brasileira de Embalagens – ABRE. **Estrutura Macroeconômica de Embalagens.** São Paulo, 2014. Recuperado em 18 de agosto de 2016.

[6] LANDIM, A. P. M.; Bernardo, C. O.; Martins, I. B. A.; Francisco, M. R.; Santos, M. B. & Melo, N. R. - **Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil**, 2016.

[7] CORTEZ, A. T. C. **Embalagens: o que fazer com elas.** *Revista Geográfica da América Central*, 2(47E), 1-15, 2011. Recuperado em 18 de agosto de 2016.

[8] MACHADO, E. L. **Economia de baixo carbono: Petróleo e petroquímica.** São Paulo: EBC, 2002.

- [8] PAINE, F. A.; & Paine, H. Y. **A handbook of food packaging**. Glasson: Blackie Academic and Professional, 1992.
- [9] MASH, K. & Bugum, B. **Food packaging. Roles, Materials, and environmental Issues**. Journal of Food Science, 72(3), 39-55, 2007.
- [9] HENNINGSSON, S.; Hyde, K.; Smith, A.; & Campbell L, M. J. **The value of resource efficiency in the food industry: A waste minimization project in east Anglia UK** Journal of Cleaner Production 12(05), 505-512, 2004.
- [10] SCHWARK, F. **Influence Factors for Scenario Analysis for new environmental Technologies: The case for biopolymer**. Technology Journal of Cleaner Production, 17(7), 644-652, 2009.
- [11] SANTOS, A. M. P. & Yoshida, M. P. **Embalagem (Técnico em Alimentos)**. Recife: UFRPE. Recuperado em 18 de agosto de 2016, 2011.
- [12] [www.natura.com.br](http://www.natura.com.br), acessado em 11 de agosto de 2017.
- [14] PILOHIK, R.; **Pharmaceutical Blister Packaging, Part I: Rationale and Materials**. Pharmaceutical Technology, V.24, n. II, p.68-77, 2000.
- [13] SILVA, M. C.; Oliveira, S. V. & Araújo, E. M. - **Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA**, 2014.
- [14] FUUSHIMA, K.; Feijoo, J. L. & Yang, M. C. - **Abiotic Degradation of Poly (lactide), Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and their Blends**, 2012.
- [15] Norma ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics.
- [16] MOHANTY, A. K.; Misra, M.; Dizal, L. T.; Selke, S. E.; Hart, B. R.; Hinrichsen, G. **Natural Fibers, biopolymers, and Biocomposites: An Introduction In: Mohanty, A. K.** 2005.

- [17] RAY, S. S.; Bousmina, M. **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In Greening the 21 st century Materials Word. Progress in Materials Science.** V.50, n. 8, 2005.
- [18] BRITO, G. F.; Agrawal, P.; Araujo, E. M.; Mélo, T. J. A. - **Biopolímero, Polímero Biodegradável.** Polímero Verde, 2011.
- [19] FALCONE, D. M. B.; Agnelli, J. A. M.; & Faria, L. I. L. **Panorama setorial e perspectiva na área dos polímeros,** 2007.
- [20] <http://www.embrapa.br/>, acessado em 22/09/2016;
- [21] LIU, H.; Sang, W.; Chen, F.; Guo, L.; Zhang, J. **Interaction of microstructure and interfacial cohesion on impact performace of polylactide (PLA) ternary blends.**
- [22] ZHANG, J. F.; Sun, X. **POLY (LACTIC ACID) – based bioplastics.** In. Smith, R. **Biodegradable Polymers for Industrial Application.** Cambridge: Woodhead Publishing, 2005.
- [23] LIM, L. T.; Auras, R.; Rubino, M. **Processing Technologies for poly (lactic Acid) Process in Polymer Science.** V.33, n.8, 2008.
- [24] SRINIVAN, S.; & Lu, W. F. **Development of a supporting of sustainable FMCG Packaging Designs.** Procedia CIRP, 15,395-400, 2014.
- [25] AMASS, W.; Amass, A.; Tighe, B.; Polymer int. 1998, 47, 89. CHAMDRA, R.; RUST, R.; prog. polymer. Sei.1998, 23,12733.
- [26] FECHINE, G. J. M. **A. era dos polímeros biodegradáveis.** Plástico Moderno, n, 423, 2010.

- [27] BALAKRISHMAN, H.; Hassan , A.; Wahit, M. U.; Yussuf, A. A.; Razak, S. B. A. **Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties** Materials & Design. V. 31, n.7, 2010.
- [28] CHEN, L. J.; Wang, M. **Production and evaluation of biodegradable composites based an PHB-PHV copolymer.** Biomaterials. V. 23, n.13, 2007.
- [29] WONG, S.; Shanks, R.; Hodzic, A. **Interfacial improvements in poly (3-hydroxybutyrate) – flax fiber composite with hydrogen bonding additives.** Composites Science and Technology. V. 64, n. 9, 2004.
- [30] FAMBI, L., et al. **Biodegradable Polymers, in Integrated Biomaterials Science R. Barbucci,** Editor. 200, Kluwer Academic Publishers Siena. p. 119 – 187.
- [31] SINHA, V. R.; Brasal, K.; Ausshik, R.; Kumria, R.; Trenam, A. **Polycaprolactone microspheres and nanospheres na overview.** International Journal of Pharmaceutics, v. 278, n. 1, p. 1 – 23, 2004.
- [32] BOSWOTH, L. A.; Downes, S. **Physicochemical Characterisation of degrading polycaprolactone scaffolds.** Polymer Degradation and Stability, V. 95, n 12, p., 2010.
- [33] DÍAZ, E. Sandonis, I. Valle, M. B. ***In Vitro* Degradation of Poly (caprolactone)/nHA composites.** Journal of Nanomaterials, p.1-8, 201.
- [34] KHOR, H. L.; Schantz, J. T.; Phan, T. T.; Lim, T. C.; Teoh, S. H.; Humacher, D. W. **Poly ( $\epsilon$  – caprolactone) films potencial substrate for engineering epidermal aquivale.** Materials Science and Engineering. V. 20c, p. 71-75, 2002.
- [35] JAIN, R. A. **The manufacturing Techniques of various drug loaded biodegradable poly (Lactide – co – glicolide) (PLGA) devices.** Biomaterial, V.21, p. 2475-2490, 2000.

- [36] MAKADIA, H. K.; Siegel, S. J. **Poly(lactic-co-glycolic) Acid (PLGA) as biodegradable controlled drug delivery Carrier.** *Polymers*, V.3, n.3, P. 1377-1397, 2011.
- [37] DRUMRIGHT, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. **Poly(lactic) acid technology.** *Adv. Mater.* 12 (23), 1841-1846, 2000.
- [38] AURAS, R.; Harte, B.; Selke, S. **Na overview of polylactides as packaging materials.** *Macromol. Biosci.* 4(9), 835-864, 2004
- [39] HUNEANLT, M. A.; Li, H. **Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends.** *Polymer*, V. 48, n, 2007.
- [40] HENTON, D. E.; Gruber, P.; Lunt, J.; Randall, J. **Poly(lactic) acid Technology In: MOHANTY, A. K.; MISRA, M. DRZAL, L. T. Natural fiber, Biopolymer and Biocomposites.** Boca Raton: Taylor & Framas, 2005.
- [41] HOLLAND, S. J. **Polymers for biodegradable medical devices. The potencial of polyesters as controlled macromolecular release systems.** *J. Controlled Rel.*, V.4, p.155-180, 1986.
- [42] Canevarola Jr; Sebastião V.; **Ciência dos polímeros.** 1º Ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- [43] ULTRACK, L. A.; Weiss R. A.; **Multiphase Polymers: Blends and Ionomers.** 2º Ed. New York: Maple Press, 1992.
- [44] NEW, S.; **Rubber Modification of Plastics.** In Paul, R. R. e Newman S. **Polymer blends.** New York Academic, 1978.
- [45] PEZZIN, A. T. **Obtenção e caracterização de blendas de poli (p – dionanona)/ poli (L – ácido láctico) (PPD/PLLA) para aplicação como prótese de menisco biodegradável.** 2001. P. 126. Dissertação (mestrado) – Faculdade de engenharia

mecanica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001

[46] MANSON, J. A. **Polymers blends and composites**. Plenum Press. New York, p. 515, 1976.

[47] WANG, K. H.; Choi, M. H.; Koo, C. M.; Choi, Y. S.; Chung, I. J. **Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites**. Polymer, 42, 9819 – 9826, 2001.

[48] VIANA , J. D. B. **Obtenção de bionanocompósitos de blendas PLA/PBAT com argila organofílica**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

[49] CARDOSO, G. B. C.; Perea, G. N. R.; D'avila, M. A.; Dias, C. G. B. T.; Zavaglia, C. A. C.; Arruda, A. C. F. **Initial Study of eletrospinning PCL/PLLA blends**. Advances Materials and Chemistry. V. 1, p 94 – 98, 2001.

[50] Balakrishnan, H.; Hassan, A.; Wahit, M. U.; Yussuf, A. A.; Razak, S. B. A. **Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties** Materials & Design. V. 31, n.7, 2010.

[51] BENDAHOU, D.; Bendahou, A.; Grohens, Y.; Kaddami, H. **New nanocomposite design from zeolite and poly (lactic acid)**, 2015.

[52] ALVES, E. A. S. **Desenvolvimento e caracterização de blendas poliméricas biodegradáveis e polipirrol**. São Paulo. 107f. Tese (Doutorado em ciências). Instituto de física, Universidade de São Paulo, Portugal. 2009.

[53] GARCIA, A. V.; Santoja, R. S. Sanahuja, A. B.; Selva, M. C. G. **Characterization and degradation characteristics of poly (ε-CAPROLACTONE)-based composites reinforced with almond skin residues**. Polymer Degradation and Stability, 2014.

[54] RAMOS, M.; Fortunati, E. Peltzer, M.; Jimenez, A. Kenny, J. M.; Garrigô, M. C. **Characterization and disintegrability under composting conditions of PLA-based nanocomposite films with thymol and silver nanoparticles.** Polymer Degradation and Stability, 2016.

[55] TANG, Z. G.; Callaghan, J. T. Hunt, J. A. **The physical properties and response of osteoblasts to solution cast films of PLGA doped polycaprolactone.** Biomaterials, V. 26. 6618- 6624,2005.

[56] FERREIRA, C. L.; **Síntese de nanocompósitos poliméricos PCL/PLGA/Nanofibras de polipirrol para aplicação em conduto biocompatível para regeneração nervosa,** Rio Grande do Sul. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2017.