

IRRADIAÇÃO UV DE UM POLÍMERO BIODEGRADÁVEL – POLI(ÁCIDO LÁTICO) (PLLA). Vinicius T. Santana¹, José A. M. Agnelli², Sandra Mara Martins-Franchetti³. – Inter-áreas - Química - ¹Departamento de Física - Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Campus de Rio Claro - ²Departamento de Engenharia de Materiais-UFSCar, S. Carlos - ³Departamento de Bioquímica e Microbiologia – Instituto de Biociências – Campus de Rio Claro

O crescente consumo e descarte de materiais plásticos (polímeros sintéticos), no mundo todo, tem sido um fator preocupante da sociedade e comunidade científica. Assim, a substituição destes polímeros por polímeros biodegradáveis (fotodegradáveis ou não) tem sido objeto de intensa investigação, com a finalidade de minimizar o volume de resíduo plástico descartado no meio ambiente (VOGELSANGER et al., 2004). Dentre estes, o PLLA é um polímero biodegradável cuja temperatura de transição vítrea (T_g) é de 60 °C e temperatura de fusão (T_f) de cerca de 130 a 180 °C (LUNT, 1998), aplicável na área médica em produtos de implante e em cápsulas de liberação controlada de drogas. Devido à presença de grupos ésteres na cadeia, ele é hidrolisável no corpo humano (LOO et al., 2004). Este poliéster pode ser produzido a partir de recursos renováveis por vários métodos (TSUJI et al., 2006). É um polímero importante por suas propriedades tecnológicas, boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e propriedades mecânicas (JAIN et al., 2000). Irradiação deste tipo de polímero, com luz ultravioleta, causa quebras de cadeia, reticulação e mudanças de morfologia, que podem ser usados como métodos de controle de velocidade de degradação e facilitar a biodegradação posterior (LOO et al., 2004). Sua fotodegradação tem sido investigada através de cromatografia de permeação em gel (GPC) e testes mecânicos (TSUJI et al., 2006). A taxa de degradação do PLLA é dependente do seu grau de cristalinidade (morfologia do polímero) e de sua temperatura de transição vítrea (LOO et al., 2004). A fotodegradação do PLLA ocorre via mecanismo de erosão do “bulk” do filme, significando que o UV penetra sem reduzir sua intensidade segundo estudos realizados por Tsuji et al. (2006). O PLLA pode ser submetido ao fototratamento, anterior ao biotratamento, para viabilizar a aderência e a degradação da superfície deste polímero, por microorganismos. Estudos de biodegradação de filmes de PLLA foram realizados em águas do mar, de rios, de lagos e em solos, durante 10 semanas, revelando que PLLA é mais difícil de degradar biologicamente, que outros polímeros biodegradáveis, tais como poli(caprolactona) (PCL) e poli(hidroxibutirato) (PHB) (TSUJI et al., 2002).

Investigamos a fotodegradação de filmes de PLLA, em câmara de envelhecimento artificial acelerado, com fonte de xenônio, durante 250 e 500 h, através de medidas FTIR, ângulo de contato, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os filmes de PLLA (espessura de 90 µm) foram obtidos por evaporação de soluções de diclorometano a 35 °C, em forno de secagem à vácuo (200 mmHg) (forno Marconi, MA030/12). O fototratamento foi realizado em câmara de envelhecimento acelerado com fonte de xenônio (6500 W) no aparelho Atlas Weather-Ometer, 65 XW-WR, a 65 °C. As medidas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foram realizadas num espectrômetro FTIR Shimadzu, 8300, na faixa de 2000 a 500 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹. O ângulo de contato foi medido pelo método de deposição de uma gota de água (20 µL) sobre o filme, com média de 4 medidas por amostra e determinação de desvio médio. A Calorimetria diferencial foi medida no aparelho TA Instrumentos (DP UNION), DSC 2910, faixa de 25 a 600 °C (LCMD-USP, S. Carlos). Os filmes foram aquecidos a 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio, a 50 mL/min e a varredura foi feita na faixa de 25 a 250 °C. A calibração do aparelho foi feita com índio e zinco. A microscopia eletrônica foi medida no aparelho Zeiss DSM 940-A, e 5 kV, com metalizador Balzers, MED 010 (ESALQ-USP, Piracicaba).

Medidas de FTIR (Fig 1) – a comparação dos espectros dos filmes original e fototratado (500h), mostrou alguns deslocamentos significativos de bandas dos filmes fototratados em 1299, 1226, 956, 707 e 655 cm⁻¹, relativas à vibrações de grupos CO, C(CO)C e OH, respectivamente.

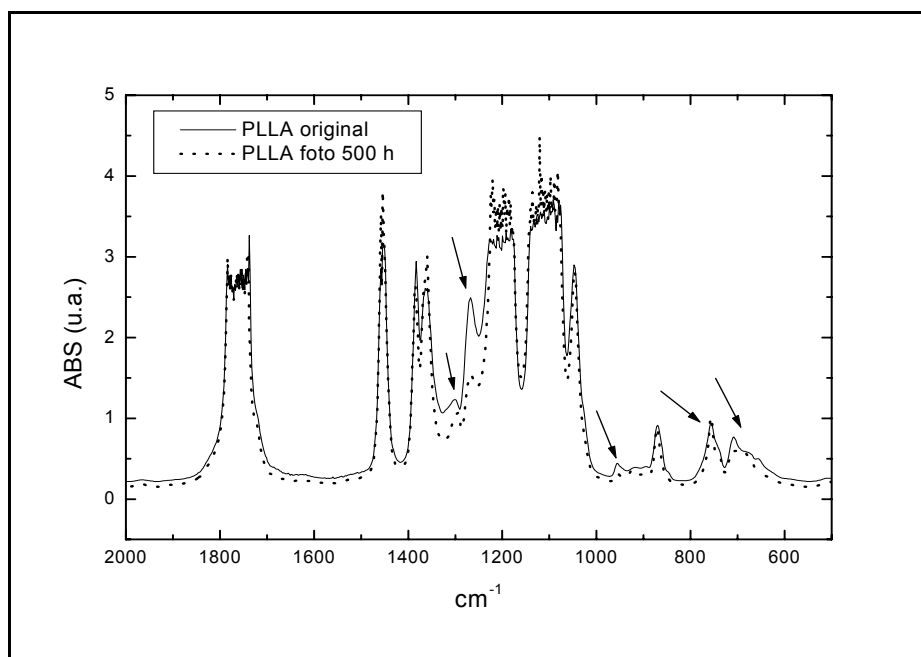


Figura 1. FTIR de filme de PLLA original e fototratado
OBS: setas indicativas de deslocamentos das bandas

Medidas de ângulo de contato – o ângulo de contato dos filmes fototratados diminuiu em relação ao filme original (de 48° para 37°, 500 h de exposição). Isto indica decréscimo de energia superficial e aumento de hidrofiliidade dos filmes fototratados.

Medidas de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostraram que o fototratamento do filme de PLLA (250 e 500 h) produziu mudanças na cristalinidade do material, gerando cristais maiores e mais organizados, em relação aos da matriz original. Na amostra original percebeu-se um pico de cristalização a frio a 101°C, além do pico de T_g esperado a 60°C e dois picos de fusão a 150°C e 158,7°C, evidenciando a presença de cristais de diferentes tamanhos (menores e maiores, respectivamente). A porcentagem de cristalinidade foi calculada tendo como base a entalpia de fusão do PLLA 100 % cristalino ($\Delta H_f^0=135$ J/g) (TSUJI et al., 2006) e os ΔH_f do PLLA original (sem tratamento) e PLLA fototratados: 250 h e 500 h dos termogramas A e B (Fig.2). A fração de cristalinidade (X_c) foi calculada pela expressão (1) (TSUJI et al., 2006), e os valores estão na tabela 1:

$$X_c = [(\Delta H_f + \Delta H_{cf}) / \Delta H_f^0] \cdot 100 \quad (1)$$

Sendo:

ΔH_f = entalpia de fusão (na temperatura de fusão), valor positivo (por definição)

ΔH_{cf} = entalpia de cristalização a frio (cf), valor negativo (por definição)

ΔH_f^0 = entalpia de fusão de PLLA 100 % cristalino

Tabela 1. Fração de cristalinidade (X_c) do PLLA

Filmes	X_c (%)
PLLA original	6
PLLA fototratado 250 h	22
PLLA fototratado 500 h	24

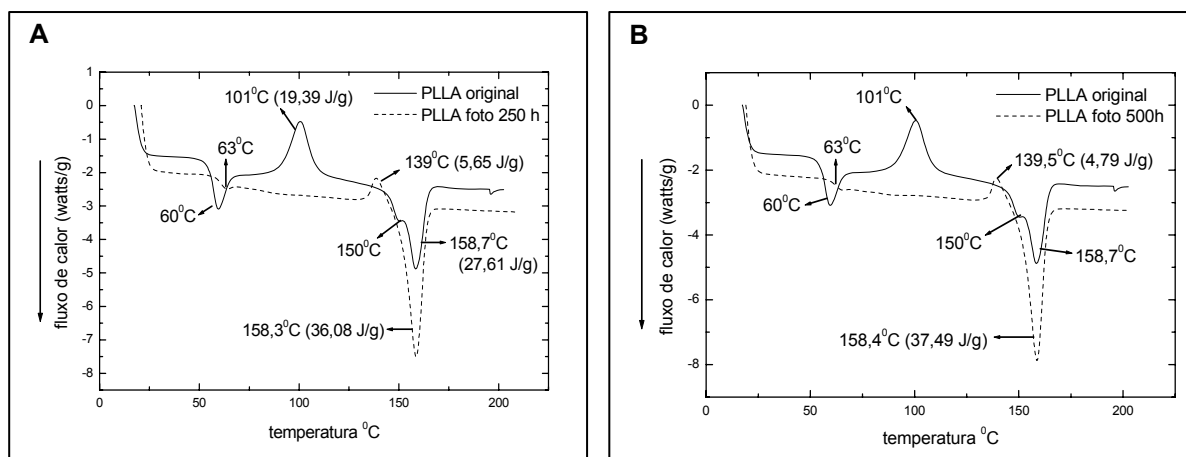


Figura 2. Termogramas de PLLA (6mg), na velocidade de aquecimento 10⁰C/min, na faixa de 25 a 250⁰C

A) PLLA original X PLLA fototratado 250 h
B) PLLA original X PLLA fototratado 500 h

Após o fototratamento houve aumento de cristalinidade dos filmes, que pode ser atribuído tanto ao “annealing” dos mesmos a 65 ⁰C, na câmara de envelhecimento, bem como a mudanças estruturais e morfológicas do PLLA, introdução de grupos C=O, de ácidos (após a quebra de cadeias) e erosão da fase amorfa (maior parte) que pode ter levado a uma reorganização das cadeias de PLLA.

Medidas de MEV - As micrografias eletrônicas mostraram que o PLLA fototratado, durante 500 h, sofreu mudanças em sua morfologia, ocorrendo o aparecimento de bolhas e fissuras, diferentes do filme original (Fig. 3).

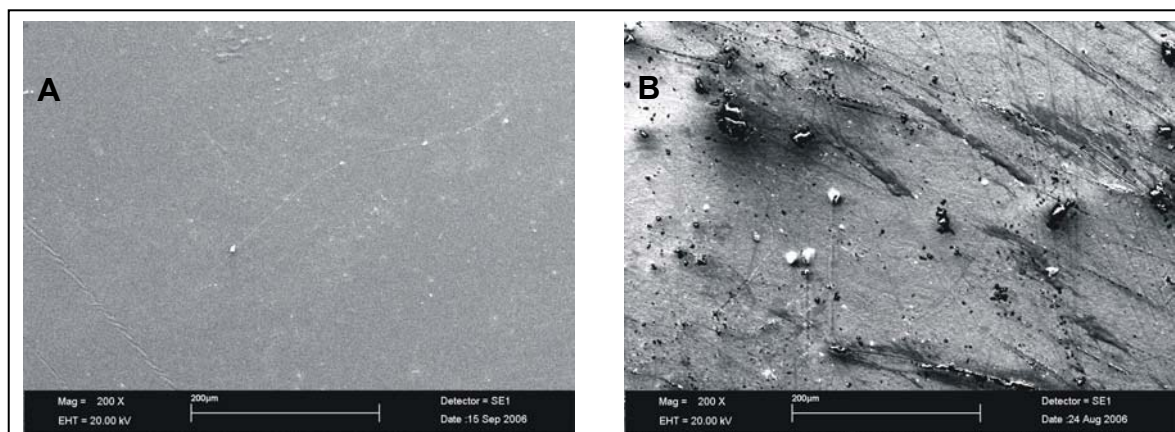


Figura 3 . Micrografias eletrônicas de varredura de
A) PLLA original (200 X)
B) PLLA fototratado 500 h (200 X)

Concluiu-se que o filme de PLLA é sensível à radiação UV a partir de 250 h de exposição artificial acelerada, que equivale a cerca de dois meses e meio de envelhecimento natural. As mudanças mais significativas nos filmes de PLLA, ocorrem com 500 h de fototratamento, ou seja, cinco meses de envelhecimento natural. O fototratamento produziu mudanças estruturais e morfológicas no filme de PLLA, tais como: diferenças de grupos carbonílicos e hidroxilas na cadeia, deixando o filme mais hidrofílico, com erosão da fase amorfa e reorganização das cadeias, tornando-o mais cristalino.

Referências

- JAIN, R. A. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) devices. *Biomaterials*, v. 21, p. 2475-90, 2000.
- LOO, S. C. J.; Ooi, C. P.; Boey, Y. C. F. Radiation effects on poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(L-lactide) (PLLA). *Polymer Degradation and Stability*, v. 83, p. 259-265, 2004.
- LUNT, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 59, p. 145-152, 1998.
- TSUJI, H; ECHIZEN, Y; NISHIMURA, Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide and poly(ϵ -caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, p. 1128-1137, 2006.
- TSUJI, H; SUZUYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters. 1. Poly(ϵ -caprolactone), poly(3-hydroxybutyrate), and poly(L-lactide) films in controlled static seawater. *Polymer Degradation and Stability*, v. 25, p. 347-355, 2002.
- VOGELSANGER JR, N.; FURLAN, S. A.; SCHNEIDER, L. S.; PIRES, A. T. N; PEZZIN, S. H.; PEZZIN, A. P. T. Filmes de P(3HB) e PCL: Acompanhamento da biodegradação em solo por propriedades térmicas e morfológicas. *Revista Matéria*, v. 9, n.4, p. 370-3777, 2004.