

# Cinética de degradación térmica de mezclas de PLA/PHB completamente biodegradables y de base biológica

## Kinetic analysis of thermal degradation of biodegradable and biobased PLA/PHB blends

Presentación: 08/10/2023

### **Magdalena L. Iglesias-Montes**

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina  
mliglesias@fi.mdp.edu.ar

### **David A. D'Amico**

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina  
dadamico@fi.mdp.edu.ar

### **Luciana B. Malbos**

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina  
lucianamalbos@fi.mdp.edu.ar

### **Irene T. Seoane**

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina  
itseoane@fi.mdp.edu.ar

### **Liliana B. Manfredi**

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina  
lbmanfre@fi.mdp.edu.ar

### **Viviana P. Cyras**

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Colón 10850, B7608FDQ Mar del Plata, Argentina  
vpcyras@fi.mdp.edu.ar

## **Resumen**

En este trabajo se estudió la estabilidad térmica y la cinética de degradación térmica de mezclas de poli(ácido láctico)/poli(3-hidroxibutirato) (PLA/PHB), con una relación másica de 70:30, mediante análisis termogravimétrico (TGA) bajo atmósfera de nitrógeno a cuatro velocidades de calentamiento diferentes (5, 15, 30 y 50 °C/min). Las mezclas de los polímeros mostraron curvas termogravimétricas con procesos de degradación en dos etapas; sugiriendo inmiscibilidad o miscibilidad parcial entre los mismos. Los parámetros cinéticos de degradación se estudiaron en el rango de temperatura de 30 a 550 °C utilizando los métodos isoconversionales de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Vyazovkin en condiciones no isotérmicas. Al mezclar los polímeros se observaron mayores energías de activación, tanto para el PLA como para el PHB; lo que evidencia una mejora en la estabilidad térmica de cada componente.

**Palabras clave:** Poli(ácido láctico), Poli(3-hidroxibutirato), Polímeros biodegradables, Análisis cinético, Degradación térmica

## Abstract

In this study, the thermal stability and thermal degradation kinetics of poly(lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate) (PLA/PHB) blends, with a mass ratio of 70:30, were investigated using thermogravimetric analysis (TGA) under a nitrogen atmosphere at four different heating rates (5, 15, 30, and 50 °C/min). The thermogravimetric curves indicated two-step degradation processes for the polymer blends, suggesting immiscibility or partial miscibility between them. Degradation kinetic parameters were studied in the temperature range of 30 to 550 °C using the isoconversional methods of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Vyazovkin under non-isothermal conditions. An improvement in the thermal stability of the polymers upon blending was observed, as evidenced by higher activation energies for PLA and PHB in the blended materials.

**Keywords:** Poly(lactic acid), Poly(3-hydroxybutyrate), Biodegradable polymers, Kinetic analysis, Thermal degradation.

## Introducción

La preocupación actual mundial por el medio ambiente ha incentivado fervientemente el desarrollo de materiales biodegradables y de base biológica que no impliquen el uso de componentes tóxicos en su fabricación. La preparación de mezclas poliméricas es una óptima estrategia para mejorar algunas propiedades de los polímeros biodegradables, y así poder considerarlos como una alternativa a los plásticos convencionales derivados del petróleo. En particular, los materiales basados en poli(3-hidroxibutirato) (PHB) y poli(ácido láctico) (PLA), dos poliésteres biodegradables, son una opción muy prometedora. Se informó que las mezclas de PLA/PHB presentan mejores propiedades de barrera que el PLA puro debido a la presencia de PHB semicristalino [1], y que la incorporación de plastificante a la mezcla mejora significativamente la capacidad de elongación y la tenacidad a la fractura de los materiales [2]. A pesar de que existe un considerable número de investigaciones sobre mezclas PLA/PHB, aún no se ha estudiado de forma exhaustiva la cinética de degradación térmica de estos materiales. Conocer los parámetros cinéticos es fundamental para poder controlar variables operativas de procesos industriales y para evitar la degradación de las materias primas. En consecuencia, el objetivo de este trabajo fue estudiar, por medio de termogravimetría dinámica, la cinética de degradación térmica de mezclas procesadas de PLA/PHB (70:30) plastificadas con un 15% de tributirín (TB) y compararla con la de los polímeros puros. Se utilizaron los métodos isoconversionales de Kissinger-Ahakira-Sunose (KAS) [3] y Vyazovkin [4] para calcular las energías de activación de todas las muestras frente a la degradación térmica. Para la obtención de los materiales, las proporciones correspondientes de PLA y PHB se mezclaron mecánicamente con el TB en un mezclador Haake a 185 °C y 50 rpm durante 3 min. Las películas se moldearon en prensa hidráulica a 190 °C y 5 MPa durante 3 min. El análisis termogravimétrico se realizó en un TG-50 Shimadzu, desde temperatura ambiente hasta 550 °C bajo atmósfera de nitrógeno a varias velocidades de calentamiento: 5, 15, 30 y 50 °C/min.

## Desarrollo

En primer lugar, se estudió mediante TGA la degradación térmica, a una velocidad de 15 °C/min, de los siguientes materiales: PLA puro, PLA/TB (85/15), PHB puro, PHB/TB (85/15), PLA/PHB (70:30) y PLA/PHB/TB (85(70:30)/15) (Figura 1). Se observó un comportamiento de degradación en dos pasos para las mezclas de PLA/PHB, con un primer pico a temperaturas más bajas (307 °C) asignado a la degradación térmica del PHB y un segundo pico de degradación a temperaturas más altas (381 °C) atribuido a la degradación del PLA, de acuerdo con el comportamiento térmico individual de cada polímero; lo que sugiere inmiscibilidad o miscibilidad parcial entre PHB y PLA. Esto permite evaluar la cinética de degradación de las mezclas analizando los procesos de descomposición de PHB y PLA por separado tras realizar la deconvolución matemática de las curvas de derivada del porcentaje de masa residual (DTG). Los dos picos deconvolucionados se designaron como D1 para PHB y D2 para PLA.

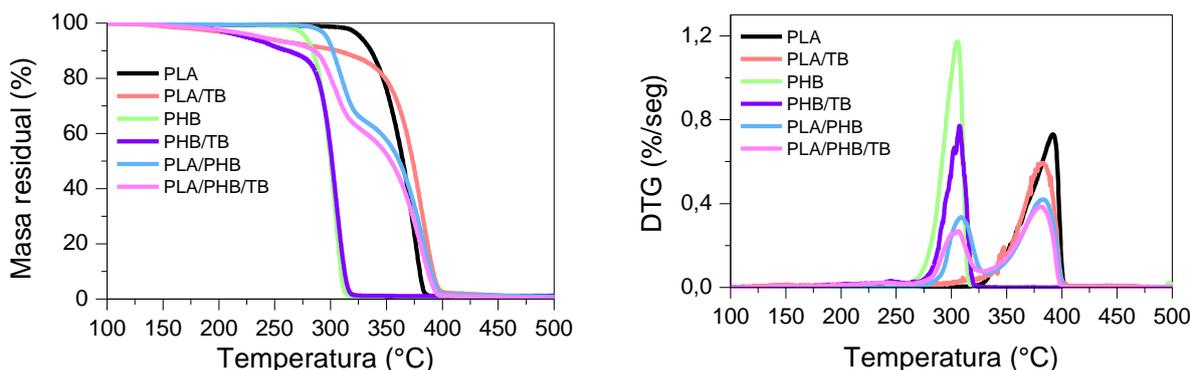


Figura 1: Curvas de porcentaje de masa residual (TG) (izquierda) y DTG (derecha) vs. Temperatura a 15 °C/min para todos los materiales.

Según la teoría cinética, la descomposición térmica de una muestra en estado sólido puede expresarse como una reacción de un solo paso utilizando la ecuación (1):

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento,  $T$  es la temperatura,  $A$  es un factor pre-exponencial,  $E$  es la energía de activación,  $R$  es la constante universal de los gases,  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción que representa el mecanismo de degradación y  $\alpha$  es la conversión o grado de reacción, que puede determinarse a partir de los ensayos de TGA como una pérdida fraccional de masa, tal como se describe a continuación:

$$\alpha_T = \frac{m_0 - m(T)}{m_0 - m_f} \quad (2)$$

donde  $m_0$  y  $m_f$  denotan la masa inicial y la masa residual, respectivamente, y  $m(T)$  se refiere a la masa de la muestra a una temperatura seleccionada.

Los problemas básicos del procesamiento cinético de datos no isotérmicos determinados a partir de mediciones de análisis térmico pueden resolverse mediante métodos isoconversionales. Estos métodos se denominan frecuentemente 'métodos libres de modelo' debido a la ausencia de suposiciones sobre los mecanismos que tienen lugar durante la degradación de las muestras. Proporcionan información sobre la variación  $E$  en función de  $\alpha$ . Para utilizar un método isoconversional se debe cumplir que la velocidad de reacción a un valor constante de conversión sea solo función de la temperatura. De esta manera, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\left[ \frac{\partial \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[ \frac{\partial \ln(k(T))}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[ \frac{\partial \ln(f(\alpha))}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (3)$$

$$\left[ \frac{\partial \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (4)$$

La dependencia de la velocidad isoconversional con la temperatura se puede utilizar para determinar los valores de la energía de activación del proceso. Los métodos isoconversionales que fueron utilizados en este trabajo para obtener la variación de la energía de activación en función del grado de avance de la reacción, son el de KAS (ecuación (5)) y el de Vyazovkin.

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{const} - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (5)$$

Vyazovkin desarrolló un método isoconversacional integral avanzado en el cual el valor de la energía de activación efectiva se puede determinar minimizando la función expresada por la ecuación (6). La integral de temperatura, ecuación (7), se resuelve numéricamente. La minimización se repite para cada valor de  $\alpha$  para obtener una dependencia de  $E\alpha$  en función de  $\alpha$ .

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \quad (6)$$

$$J[E_\alpha, T(t_\alpha)] = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT(t)}\right] dt \quad (7)$$

La energía de activación aparente ( $E\alpha$ ) de las muestras, determinada utilizando los métodos KAS y Vyazovkin, se resumen en la Tabla 1. La  $E\alpha$  media calculada para PHB fue de 95.2 y 86.9 kJ/mol utilizando KAS y Vyazovkin, respectivamente. A pesar de que los valores son bastante similares, se ha reportado que el método de Vyazovkin es más preciso que el de KAS porque utiliza integración numérica que es la técnica más adecuada para datos de TG [5]. Los valores de  $E\alpha$  media fueron mayores para las muestras de PLA, en concordancia con su mayor estabilidad térmica.

Tabla 1: Valores medios de energía de activación aparente obtenidos mediante los métodos de KAS y Vyazovkin.

Material	KAS $E_\alpha$ (kJ/mol)		Vyazovkin $E_\alpha$ (kJ/mol)	
	D1	D2	D1	D2
PHB	95.2		86.9	
PHB/TB	96.0		95.0	
PLA		110.4		95.7
PLA/TB		122.0		129.6
PLA/PHB	123.8	173.3	117.7	151.5
PLA/PHB/TB	118.4	158.4	117.9	147.6

La Figura 2 muestra la variación de  $E\alpha$  con el grado de conversión ( $\alpha$ ) para los materiales usando el método de Vyazovkin. Los perfiles de energía de activación efectiva para las muestras se mantuvieron prácticamente constantes con el grado de conversión. La adición del 15% en peso de TB al PHB no modificó apreciablemente el valor promedio de energía de activación en PHB/TB. En el caso del PLA, la muestra plastificada (PLA/TB) mostró valores más altos que PLA para  $\alpha > 0.2$ . Ese aumento podría estar relacionado con la mejora de la movilidad de las cadenas y la distancia intermolecular de PLA inducida con la adición de TB. En cuanto a las mezclas, se observó que las  $E\alpha$  de las fases de PHB (D1) y PLA (D2) fueron más altas en las mezclas PLA/PHB y PLA/PHB/TB en comparación con las de los polímeros puros y plastificados sin mezclar, lo que sugiere una mejora en la estabilidad térmica de los polímeros al ser mezclados.

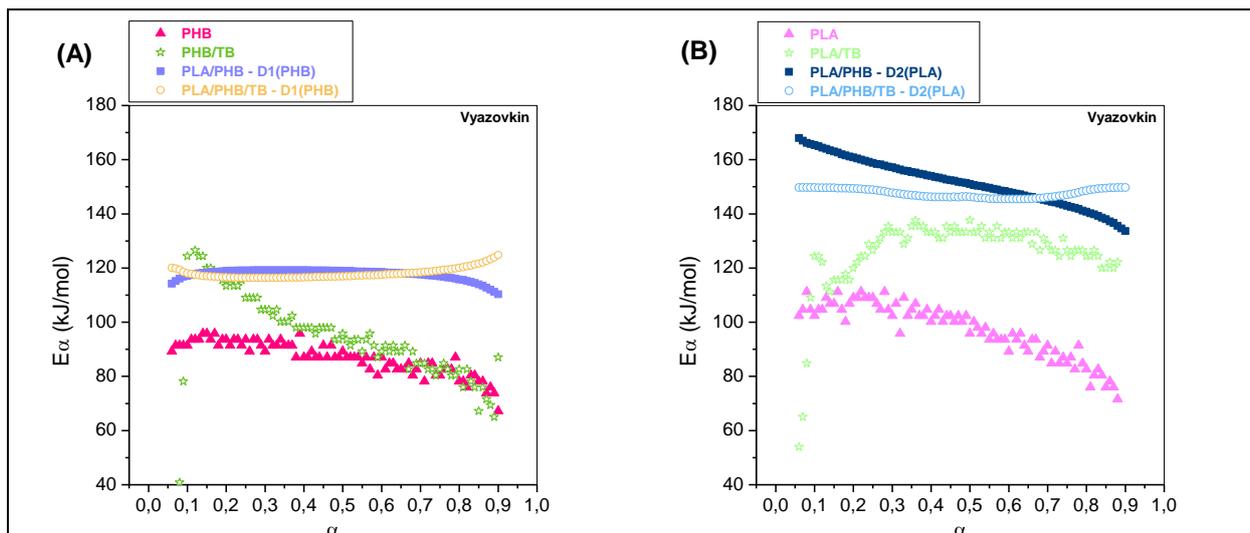


Figura 2: Energía de activación aparente en función del grado de conversión para la degradación no isotérmica aplicando método de Vyazovkin para: (A) fase PHB y (B) fase PLA, de todos los materiales.

## Conclusiones

Se analizó la cinética de degradación térmica de mezclas de polímeros biodegradables basadas en PLA y PHB. Se estudió el efecto del mezclado y la influencia de un plastificante en su comportamiento térmico. El PLA resultó más estable térmicamente que el PHB, mostrando ambos polímeros una sola etapa de degradación cuando son estudiados individualmente. Las temperaturas de máxima velocidad de degradación de los polímeros puros no se vieron modificadas con la adición de plastificante ni con el mezclado. Los resultados de TGA de las mezclas sugieren inmiscibilidad o miscibilidad parcial entre PHB y PLA debido a la aparición de dos picos atribuidos a cada polímero.

El perfil de energía de activación efectiva, obtenido a partir de los datos experimentales de TGA de PHB y PLA, se mantuvo casi constante con el grado de conversión cuando se utilizó el método de Vyazovkin. Los valores promedio de las energías de activación de las fases de PHB y PLA fueron mayores en las mezclas PLA/PHB y PLA/PHB/TB que en los polímeros puros y plastificados, obteniendo de esta forma un material térmicamente más estable que los polímeros que las conforman.

## Referencias

- Iglesias-Montes, M.L.; Soccio, M.; Siracusa, V.; Gazzano, M.; Lotti, N.; Cyras, V.P.; Manfredi, L.B. Chitin Nanocomposite Based on Plasticized Poly(Lactic Acid)/Poly(3-Hydroxybutyrate) (PLA/PHB) Blends as Fully Biodegradable Packaging Materials. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 3177, doi:10.3390/polym14153177.
- Iglesias-Montes, M.L.; Cyras, V.P.; Manfredi, L.B.; Pettarín, V.; Fasce, L.A. Fracture Evaluation of Plasticized Polylactic Acid / Poly (3-Hydroxybutyrate) Blends for Commodities Replacement in Packaging Applications. *Polym. Test.* **2020**, *84*, 106375, doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106375.
- Akahira, T.; Sunose, T. Method of Determining Activation Deterioration Constant of Electrical Insulating Materials. *Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol)* **1971**, *16*, 22–31.
- Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1515–1532, doi:10.1002/marc.200600404.
- Asaro, L.; D’Amico, D.A.; Alvarez, V.A.; Rodriguez, E.S.; Manfredi, L.B. Impact of Different Nanoparticles on the Thermal Degradation Kinetics of Phenolic Resin Nanocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128*, 1463–1478, doi:10.1007/s10973-017-6103-0.