

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE BLENDA DE POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-HIDROXIVALERATO)/POLI(L-ÁCIDO LÁCTICO) EM DIFERENTES CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Vitor Henrique Grigull¹
Luciana Prazeres Mazur²
Michele Cristina Formolo Garcia³
Andrea Lima dos Santos Schneider⁴
Ana Paula Testa Pezzin⁵

Resumo: Neste trabalho foi avaliada a degradação da blenda de poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato)/poli(L-ácido láctico) (PHBV/PLLA) em diferentes condições ambientais. As blendas PHBV/PLLA, na composição 50/50 (% em massa), foram obtidas por evaporação lenta de solvente. Os filmes foram submetidos aos ensaios de degradação em solo preparado, conforme a norma ASTM G160, em câmara de envelhecimento acelerado e a ação do intemperismo natural. As amostras foram caracterizadas por análise visual, MEV, DSC e TGA antes e após os ensaios. Os resultados de TGA mostraram que a fração de PHBV da blenda é a primeira a se degradar no solo. A fração PLLA tende a se reorganizar promovendo um aumento do grau de cristalinidade com tempo de biodegradação. A degradação em solo foi efetiva na decomposição do polímero, enquanto os ambientes intemperismo natural e envelhecimento acelerado apenas fragilizaram as ligações sem promover perda de massa. O polietileno de baixa densidade (LDPE) não apresentou nenhum sinal de degradação nos ambientes, no período estudado. Isto mostra que a blenda estudada pode substituir o polímero LDPE como matéria prima para sacolas de mudas para agricultura.

Palavras chaves: blendas, polímeros biodegradáveis, poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), poli(L-ácido láctico).

Abstract: In this work was evaluated the degradation of the poly(hydroxybutyrate -co-hydroxyvalerate)/poly(L-lactic acid) (PHBV/PLLA) blend under different environmental conditions. The PHBV/PLLA blends, in the composition 50/50 (wt%), were obtained by slow solvent evaporation method. The films were submitted to the tests of degradation in soil prepared according to ASTM G160 in accelerated aging chamber and the action of natural weathering. The samples were characterized by visual analysis, SEM, DSC and TGA before and after the tests. The TGA results showed that the fraction of the PHBV blend is the first to degrade in the soil. The PLLA fraction tends to rearrange promoting an increase in the crystallinity degree of degradation with time. The degradation in soil was effective in decomposition of the polymer, while the natural weathering and accelerated aging chamber only weakened the bonds without promoting weight loss. The low density polyethylene (LDPE) did not show any sign of degradation in the environment during the study period. This shows that the studied blend can replace the LDPE polymer as raw material for bags of seedlings for agriculture.

Key words: blends, biodegradable polymers, poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), poly(L-lactic acid).

Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. E-mail: vitor.grigull@eco-energia-brasil.com

Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. E-mail: luciana.przs@yahoo.com.br

Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. E-mail: michele_formolo@yahoo.com.br

Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. E-mail: andrea.lima@univille.br

Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE. E-mail: anapezzin@yahoo.com.br

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são considerados um dos mais importantes materiais sintetizados pelo homem. Em poucas décadas eles revolucionaram a vida cotidiana, substituindo outros materiais como os cerâmicos e os metálicos em diversas aplicações. A produção mundial de materiais poliméricos, de origem petroquímica, vem crescendo a cada ano, devido às suas características como, leveza, facilidade de processamento, flexibilidade, entre outras (Avella et al., 2001). Em contrapartida, a principal propriedade dos polímeros, a durabilidade, é hoje tema de discussão em várias cidades brasileiras, devido à quantidade elevada e crescente de resíduos que são depositados em aterros e lixões.

O polietileno de baixa densidade (LDPE) é uma poliolefina não biodegradável, com baixa resistência às intempéries, que pode receber uma infinidade de aditivos que incrementam suas propriedades, conferindo resistência mecânica, flexibilidade, conformabilidade e outros, intensificando sua permanência no meio ambiente. Um exemplo são as embalagens pretas, usadas para o transplante de mudas (plantas), produzidas com percentual elevado de polímero reciclado e acréscimo de uma pequena quantidade de material virgem. A pigmentação, neste caso o preto (negro de fumo) tem a função de disfarçar a variedade de cores de materiais reciclados. Por outro lado, este pigmento tem a característica de aumentar sensivelmente a resistência às intempéries (Mano e Mendes, 1999) (Michaeli, 1992). Sendo assim, novos materiais poliméricos (blendas e compósitos) vêm sendo estudados (Mano e Mendes, 2000) de forma a combinar a sua funcionalidade com sua capacidade de degradação. Neste contexto, surgem os polímeros biodegradáveis, que passam por um processo natural no qual compostos orgânicos são convertidos pelo meio ambiente a componentes simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares tais como

os ciclos de carbono e nitrogênio (Chandra e Rustigi, 1998). Para Chandra e Rustigi (Chandra e Rustigi, 1998), existem alguns fatores que influenciam na biodegradação do polímero, tais como: estrutura, morfologia (estéreo-regularidade e a cristalinidade), massa molar, entre outros.

Dentre os polímeros biodegradáveis, destaca-se o poli(hidroxitirato-*co*-hidroxivalerato) (PHBV), que tem atraído muita atenção para o uso na agricultura, em atividades marinhas e em aplicações médicas (Lotti et al., 1993) (Kose et al., 2003). A degradação do PHBV ocorre tanto *in vivo*, através da hidrólise da ligação éster, como de forma acelerada no meio ambiente, devido à intervenção de enzimas extracelulares produzidas por microorganismos presentes no solo e na água (Lotti et al., 1993) (Kose et al., 2003).

Da mesma forma o poliéster alifático poli(L-ácido láctico) (PLLA), que também se encaixa na família dos polímeros biodegradáveis e biorreabsorvíveis sofre degradação principalmente por hidrólise, formando grupos terminais carboxila e hidroxila, sendo muito utilizado na área médica como implantes biorreabsorvíveis. Buscando obter novos materiais poliméricos biodegradáveis verificou-se que seria tecnologicamente e economicamente vantajoso o desenvolvimento de técnicas para modificar alguns polímeros até então existentes. Surgem assim as blendas poliméricas, que são definidas como materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja qualquer reação química intencional entre eles. Esta mistura pode resultar num produto altamente desejado a um baixo custo (Vogelsanger et al., 2003). Blendas de PHBV com outros polímeros têm sido objeto de um número crescente de estudos (Ferreira e Duek, 2005), para fornecer métodos potenciais a fim de melhorar as características de processo e aumentar a quantidade de aplicação destes polímeros. A maioria dos trabalhos envolve o estudo da

miscibilidade do poli(3-hidroxi-butarato) (PHB) e do PHBV com outros polímeros. Já foram desenvolvidos estudos sobre a compatibilidade, efeito térmico e características mecânicas da blenda de PHBV e PLLA (Ferreira e Duek, 2005). Assim, optou-se neste trabalho, pela utilização da blenda de PHBV/PLLA na concentração 50/50 m/m para que as propriedades iniciais de cada polímero não estivessem desiguais, evitando que a blenda possuísse comportamento mais próximo de um polímero do que do outro.

2 METODOLOGIA

2.1 Preparação das blendas

Os polímeros utilizados neste trabalho foram o PLLA com massa molar de $105.300 \text{ g mol}^{-1}$ e lote RSBH7G015, fornecido pela Natural Works® e o PHBV com massa molar de $2,0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ e com 3,6% de unidades 3HV em sua composição, fornecido pela PHB Industrial S.A. As blendas foram obtidas por evaporação de solvente utilizando clorofórmio na concentração de 1% (m/V). Os polímeros foram dissolvidos separadamente e agitados até dissolução. Após, foram misturados na proporção PHBV/PLLA de 50/50% (% em massa) e agitados. Após homogeneização, foram vertidos em uma placa de Petri, e deixados evaporar em uma cuba de vidro com atmosfera saturada com vapor do solvente. Foram obtidas membranas com $5 \mu\text{m}$ de espessura, secas em estufa a vácuo a 30°C e mantidas em dessecador.

2.2. Ensaios de degradação

As blendas foram submetidas a três tipos diferentes de ensaios: degradação pela ação do intemperismo natural (IN), exposição à câmara de envelhecimento acelerado (EA) durante 0, 30, 60, 90 e 120 dias e em solo preparado (SOLO) durante 0, 25, 50 e 75 dias. Os filmes de LDPE foram submetidos aos ensaios de degradação pela ação do intemperismo (IN) e degradação em solo preparado (SOLO) durante 0, 30, 60 e 90 dias.

2.2.1 Intemperismo Natural (IN)

As blendas foram expostas ao intemperismo em Joinville, SC (26° latitude S, 49° longitude O), na forma de filmes (diâmetro = 8 cm), sendo dispostas verticalmente para ação da chuva, vento, radiação solar e umidade. As amostras foram retiradas em 0, 30, 60, 90 e 120 dias, lavadas em água destilada, secas em estufa a 30°C e acondicionadas ao abrigo da luz e umidade excessiva.

2.2.2 Câmara de Envelhecimento Acelerado (EA)

As blendas foram acondicionadas na câmara de envelhecimento, seguindo a norma ASTM G154 – 06, mantidas a temperatura de 45°C , umidade do ar em 65 %, e sob incidência direta dos raios de lâmpadas UV. As amostras foram retiradas em 0, 30, 60, 90 e 120 dias.

2.2.3 Biodegradação em Solo (SOLO)

O ensaio de biodegradação em solo foi realizado seguindo a norma ASTM G160 - 98. Foram utilizados copos de Becker contendo solo preparado, blendas de PHBV/PLLA ou filmes de LDPE cortados no tamanho $5 \times 5 \text{ cm}$. A umidade do solo foi mantida entre 85 e 95%, com base na massa seca do solo. A água perdida no experimento devido à evaporação foi recolocada sem deformar o solo. Os copos de Becker foram mantidos em um ambiente a $30 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade entre 20 e 30%. As amostras de PHBV/PLLA foram removidas em 0, 25, 50 e 75 dias e os filmes de LDPE em 0, 30, 60, 90 e 120 dias, lavadas em água destilada e secas em estufa a 30°C .

2.3.1 Análise Visual

As amostras foram analisadas visualmente e fotografadas a fim de observar a degradação macroscópica por meio de mudanças no aspecto superficial do polímero e variações em sua cor.

2.3.2 Análises Térmicas

As curvas TG foram obtidas em uma termobalança TGAQ50 sob atmosfera inerte (N_2). A varredura foi feita da temperatura ambiente até 600°C , com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$,

e amostras com massa variando de 3,0 a 4,0 mg. As temperaturas de onset (T_{onset}) foram obtidas a partir das curvas TG. A temperatura máxima de degradação térmica ($T_{\text{máx}}$) foi observada por DTG primeira derivada das curvas TG. As curvas DSC foram obtidas em um DSCQ20, resfriadas com RCS Cooler a -90°C e então aquecidas até 190°C para as blendas PHBV/PLLA e 250°C para o PE a uma taxa de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Aproximadamente 2,0 mg de amostra foram utilizados em célula de alumínio fechada, em atmosfera de N_2 (20mL min^{-1}). Os valores de ΔH_m foram calculados a partir da área do pico de fusão e normalizados com relação à porcentagem de cada polímero na blenda. A partir dos dados de entalpia de fusão (ΔH_m^0) para o polímero supostamente 100% cristalino, ($\Delta H_m^0 = 142 \text{ J/g}$ para o PHBV e $93,7 \text{ J/g}$ para o PLLA), o grau de cristalinidade (α_c) dos componentes na blenda foi calculado ($\alpha_c \%$) levando em consideração o percentual em massa de cada polímero na blenda por meio da relação entre ΔH_m e ΔH_m^0 .

2.3.3 Análise Morfológica

Amostras da superfície superior e da superfície de fratura das membranas foram fixadas em um suporte metálico e recoberto com ouro, utilizando-se um metalizador de amostras. Em seguida, as membranas foram observadas ao MEV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos filmes submetidos à degradação

3.1.1 Análise Visual dos Filmes de PHBV/PLLA

A figura 1 (A) mostra os filmes de PHBV/PLLA de composição 50/50 (% de massa) após 0, 25, 50 e 75 dias de degradação em solo e a figura 1 (B e C) mostra os tempos 0, 30, 60, 90 e 120 dias de degradação dos filmes submetidos ao IN e ao EA, respectivamente. Após 25 dias em solo observou-se os primeiros sinais de degradação, com o aparecimento de pequenas colônias de microrganismos (bactérias e fungos) na

superfície do filme, que secretam enzimas (despolimerases) capazes de degradar o polímero. A colonização na superfície dos filmes ocorre na região amorfa ou cristalina, indistintamente (Tokiwa e Pranamuda, 2001) Como resultado da ação enzimática, há a erosão da superfície com formação de orifícios esféricos ou tubulares, como observado após 50 dias de degradação.

Diferentes despolimerases parecem ser secretadas por um complexo de populações microbianas que ocorrem no solo, resultando em diferentes taxas de degradação. No entanto, alguns pesquisadores (Mergaert et al., 1993) argumentam que diferenças nas taxas de degradação dos polímeros são decorrentes das diferenças no grau de cristalinidade. A degradabilidade do polímero diminuiu à medida que a cristalinidade global ou a perfeição da fase cristalina aumenta (JENDROSSEK et al., 1996). Entretanto, foi demonstrado que a taxa de degradação hidrolítica, diferentemente da degradação enzimática, não é dependente da cristalinidade do polímero e sim da sua composição química (Sudesh et al., 2000). Na figura 1 (B e C) é apresentada a análise visual dos filmes de PHBV/PLLA submetidos ao IN e EA respectivamente, nos tempos 0, 30, 60, 90 e 120 dias de degradação. Estes tempos mais longos foram selecionados, pois, em experimentos anteriores, realizados no laboratório, demonstraram que o processo de degradação abiótica (sem a presença de microrganismos) é muito mais lento. As blendas se apresentaram parcialmente fragmentadas após 30 dias de exposição ao intemperismo, demonstrando a fragilidade do polímero em virtude das mudanças de temperatura e exposição a ventos, chuvas e radiação. No caso das blendas expostas ao ensaio de envelhecimento acelerado, estas por sua vez, ficaram expostas a uma temperatura média de 45°C , umidade do ar em 65 %, e sob incidência direta dos raios de lâmpadas UV, condições suficientes para promover o processo de degradação. As amostras degradadas no solo apresentaram elevada porosidade,

provavelmente devido à preferência dos microrganismos por um dos polímeros, enquanto que as amostras submetidas ao IN e EA apresentaram-se fragilizadas. As

demais técnicas de caracterização fornecerão informações complementares que auxiliarão no entendimento do processo de degradação.

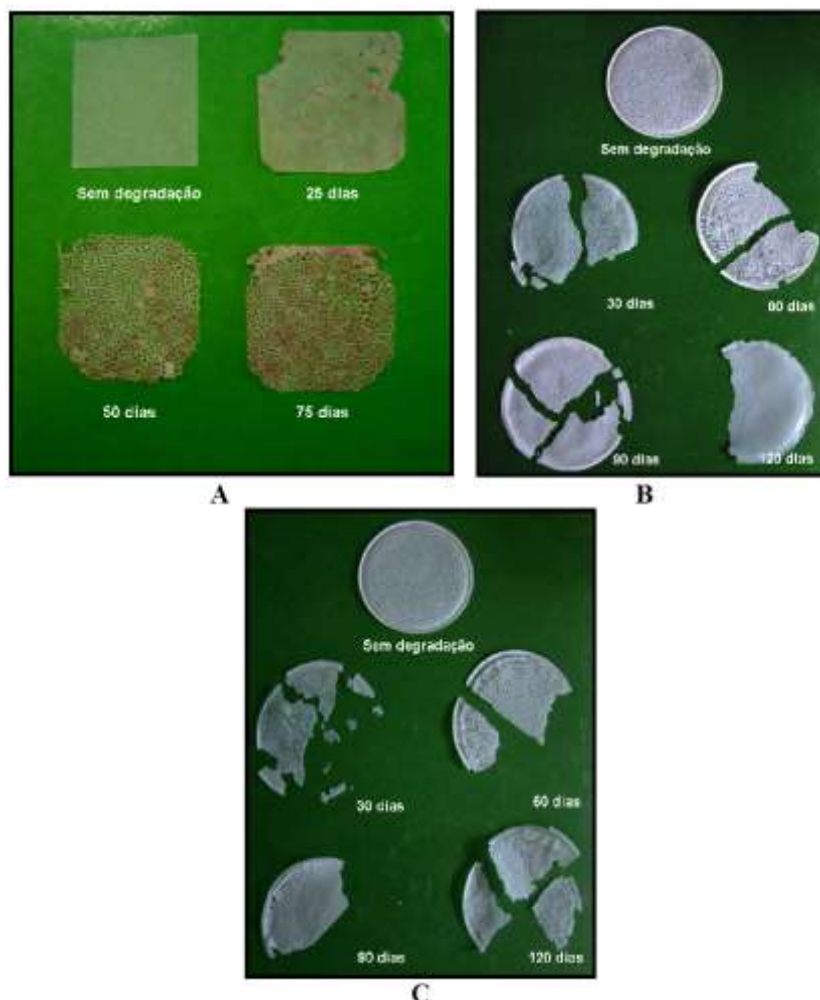


Figura 1- Análise visual dos filmes de PHBV/PLLA (50/50) em função do tempo de degradação em: A solo; B intemperismo; C envelhecimento acelerado.

3.1.1.1 Análise dos Filmes de LDPE

As amostras de LDPE após 0, 30, 60 e 90 dias de degradação em solo e submetidas ao IN são apresentadas na Figura 2, não sendo possível observar degradação das amostras no período estudado, pois não apresentaram mudanças visuais.

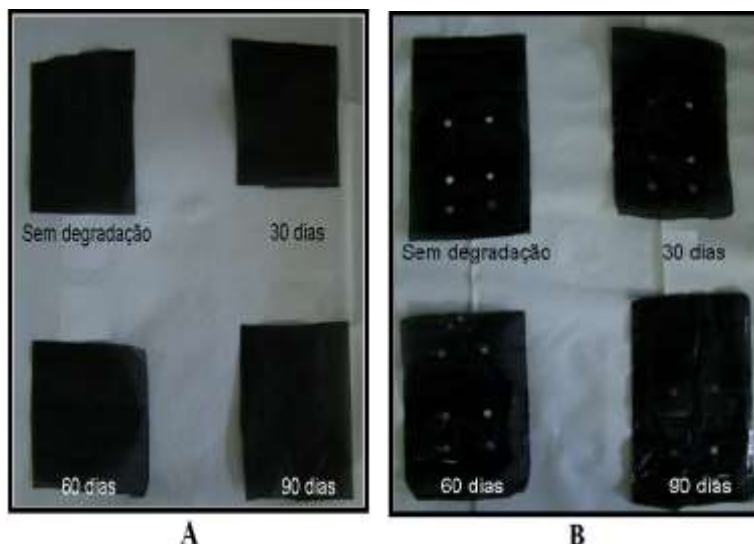


Figura 2 - Análise visual dos filmes de LDPE em função do tempo de degradação em: A solo; B intemperismo.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias da superfície da blenda são heterogêneas, apresentando duas fases: uma com aspecto liso formando uma matriz e outra, com aspecto rugoso, formando esferas ancoradas na matriz. A morfologia heterogênea caracteriza esta composição como imiscível (Ferreira et al., 2003). Nas blendas submetidas à biodegradação em solo (Figura 3.A), após 25 dias ocorreram os primeiros indícios de degradação, com o aparecimento de fissuras entre as fases dos diferentes polímeros da blenda. Passados 50 e 75 dias, observou-se a ausência do polímero ancorado à matriz, concordando com os resultados da análise visual. Como o PLLA possui taxa de degradação mais lenta (Duek et al., 1999) que o PHBV pela ação dos microrganismos, o processo de degradação da blenda inicia-se na fase de PHBV. Assim, a blenda apresenta uma fase de PLLA com esferas de PHBV ancoradas na mesma, que após 50 dias, começam a se “destacar” da matriz (Figura 3.A) e pós 75 dias, as esferas já estavam praticamente todas removidas. As amostras submetidas ao IN (B) e EA (C), apresentaram perfis semelhantes de degradação. No entanto, não foi observada a porosidade nos filmes submetidos à biodegradação em solo, indicando que as ligações foram apenas fragilizadas, sem contudo haver perda de

massa (resultado comprovado por TGA). As amostras submetidas ao IN, sofreram ainda atuação de fatores mecânicos que promoveram a cisão das amostras, enquanto àquelas submetidas ao EA apresentaram apenas a fragilização.

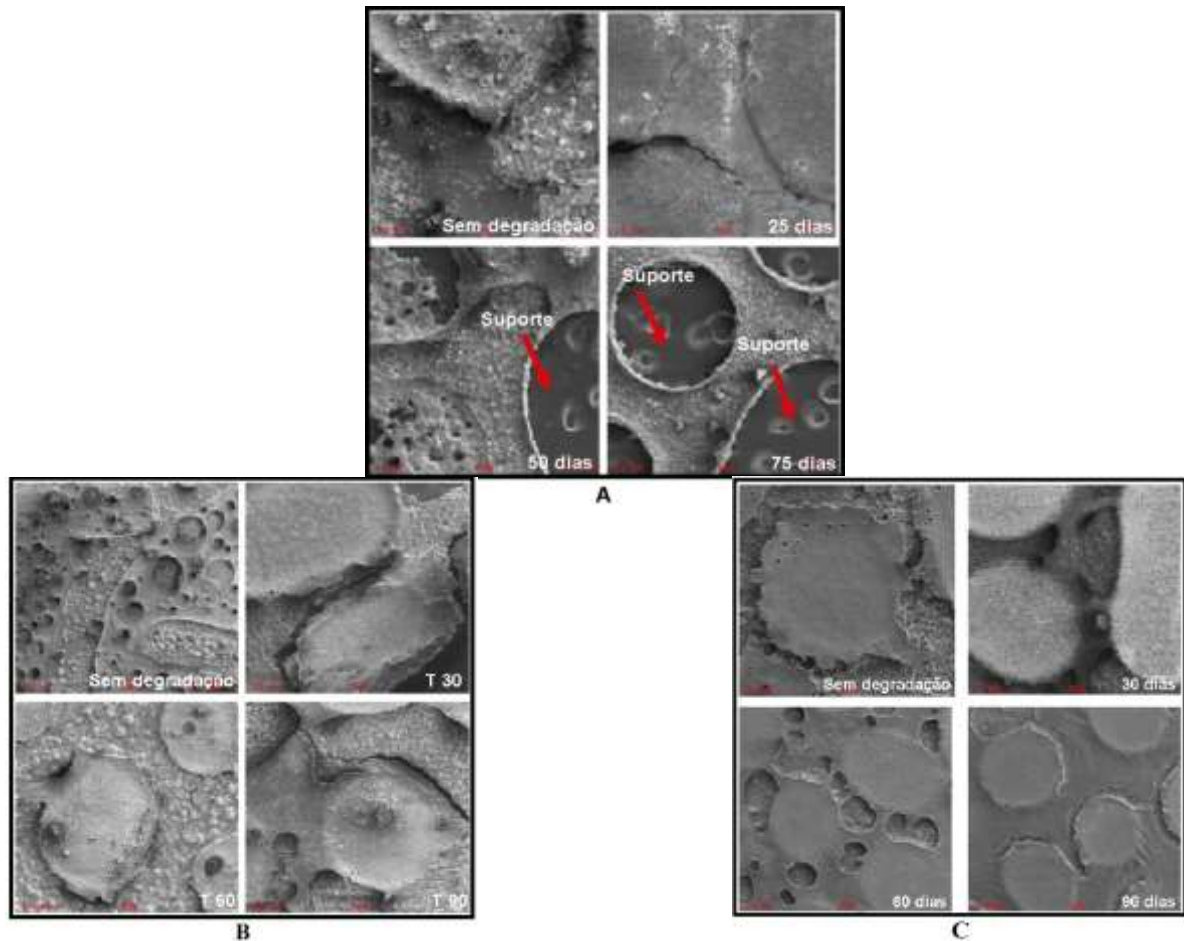


Figura 3 - Micrografias da superfície superior observadas ao MEV das blendas PHBV/PLLA 50/50 submetidas à degradação em: A solo; B intemperismo; C envelhecimento acelerado. As setas em vermelho em A, indicam a base do suporte utilizado na análise.

As Figuras 4 a 8 mostram as curvas do primeiro e segundo aquecimento da análise de DSC para as blendas de PHBV/PLLA, homopolímeros (PHBV e PLLA) e filmes de HDPE, submetidos a diferentes ensaios de degradação. No primeiro aquecimento apresentam as características de cada material, ao passo que no segundo aquecimento, ocorre uma padronização no tratamento térmico de todas as

amostras, importante para comparação entre os materiais. As curvas apresentam picos de transição vítrea (T_g), cristalização (T_c) e fusão (T_m). As T_g 's, T_c 's, T_m 's, entalpias de cristalização (ΔH_c), entalpias de fusão (ΔH_m) dos polímeros foram determinados a partir das curvas de DSC e os valores do primeiro e segundo aquecimento estão sumarizados nas Tabelas 1, 2, 3 e 4.

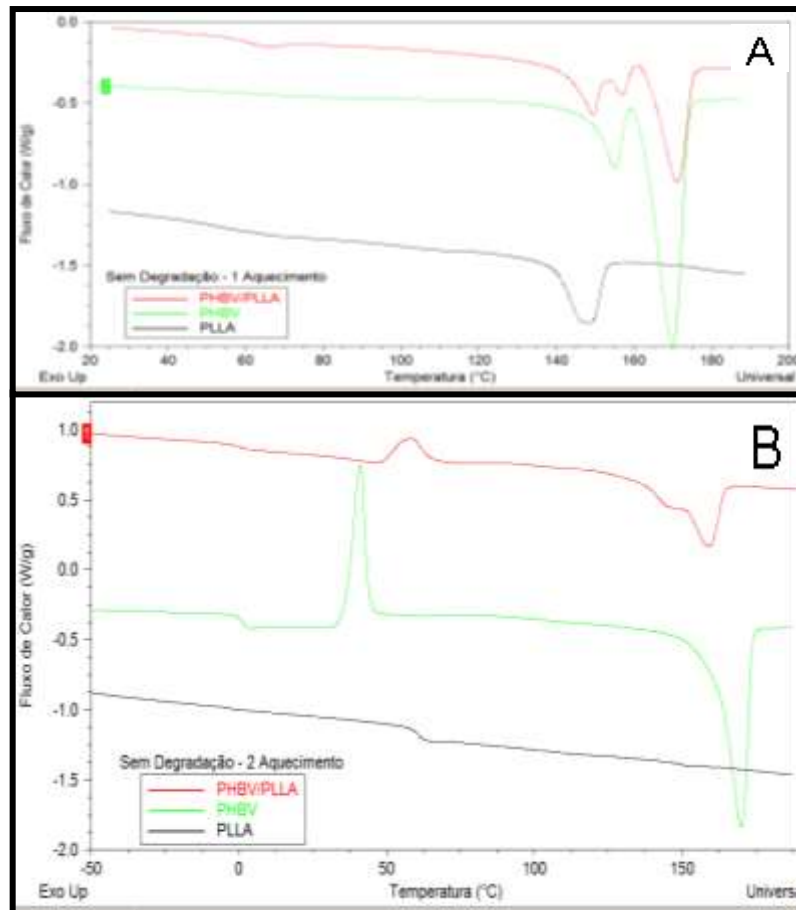


Figura 4 - Curvas de DSC para blenda de PHBV/PLLA e os homopolímeros PHBV e PLLA sem degradação. A) Primeiro aquecimento e B) Segundo aquecimento.

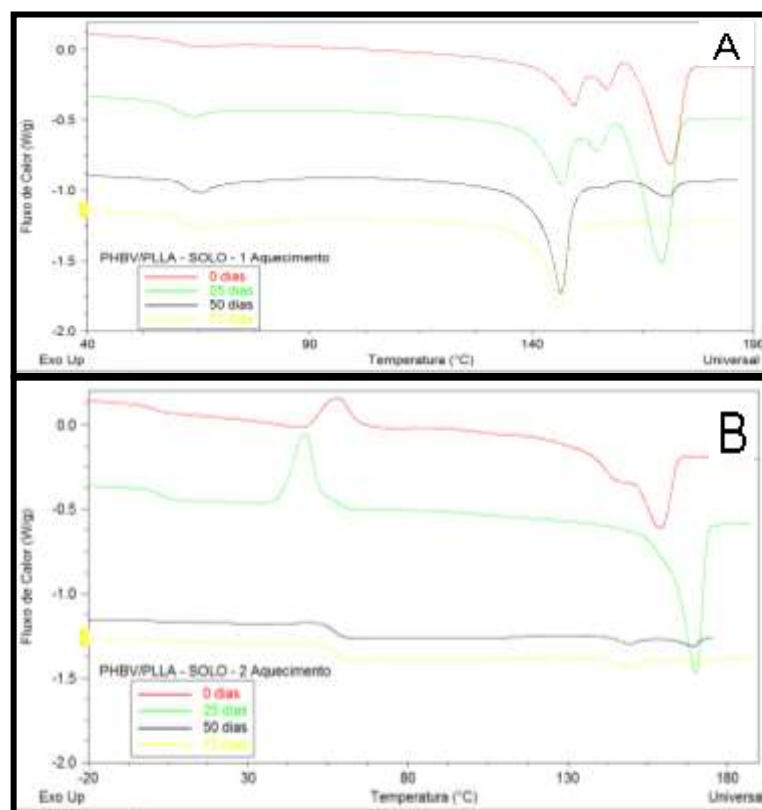


Figura 5 - Curvas de DSC para blenda de PHBV/PLLA e os homopolímeros PHBV e PLLA submetidos à degradação em solo. A) Primeiro aquecimento e B) Segundo aquecimento.

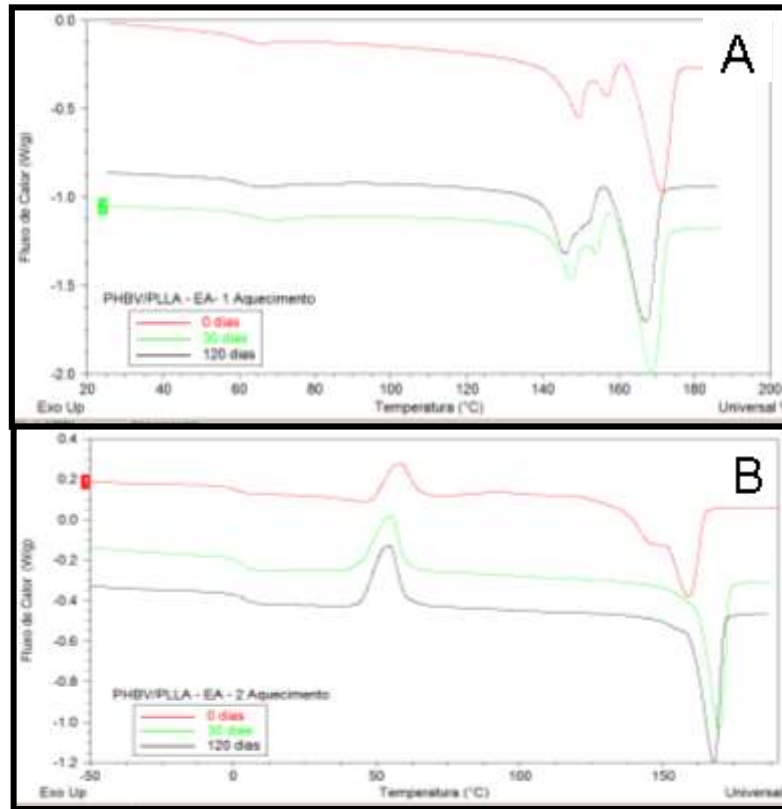


Figura 6 - Curvas de DSC para blenda de PHBV/PLLA e os homopolímeros PHBV e PLLA submetidos à degradação em câmara de envelhecimento acelerado (EA). A) Primeiro aquecimento e B) Segundo aquecimento.

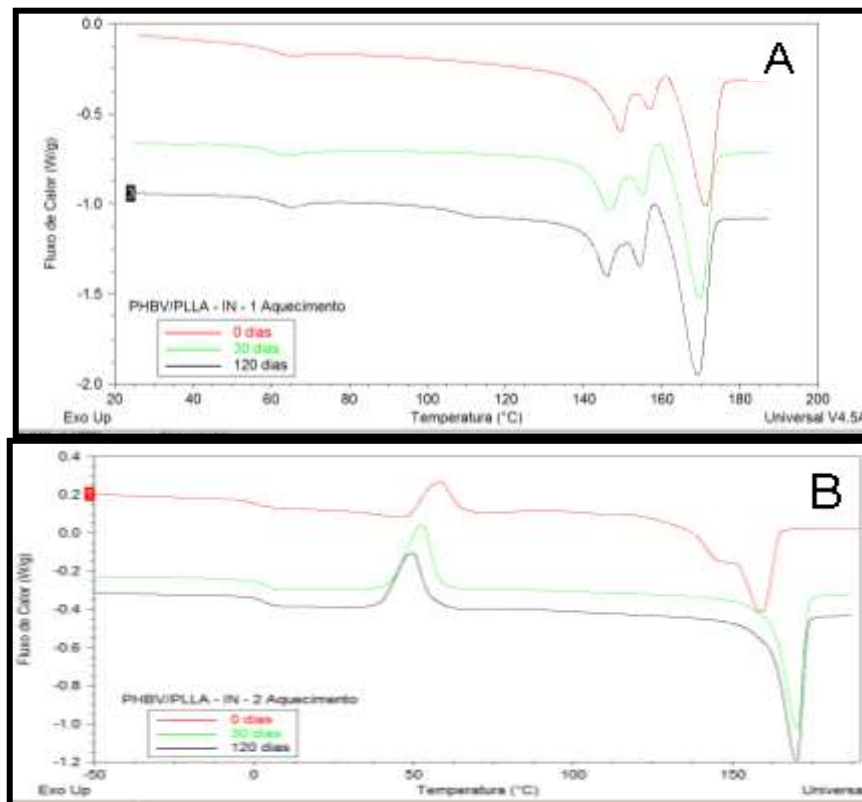


Figura 7- Curvas de DSC para blenda de PHBV/PLLA e os homopolímeros PHBV e PLLA submetidos à degradação em intemperismo natural (IN). A) Primeiro aquecimento e B) Segundo aquecimento.

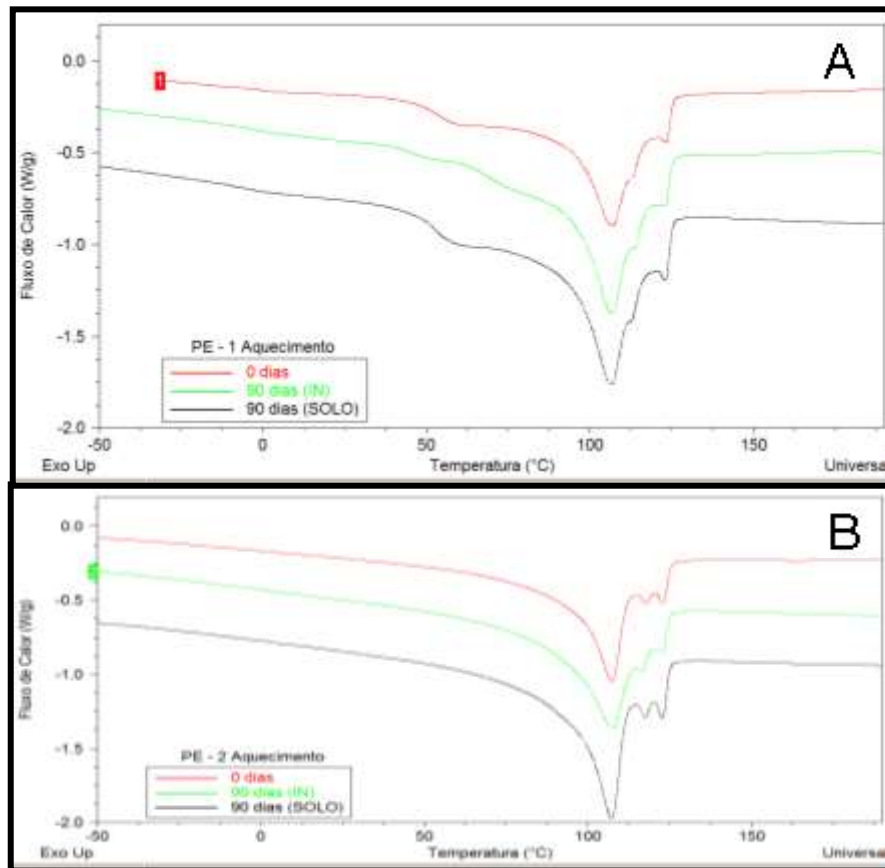


Figura 8 - Curvas de DSC para o LDPE sem degradação, submetido à degradação em solo (SOLO) e intemperismo natural (IN). A) Primeiro aquecimento e B) Segundo aquecimento.

Tabela 1 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), grau de cristalinidade (α_c), obtidos por DSC (1º aquecimento) dos homopolímeros e blendas de PHBV/PLLA.

Amostra/ Tempo de exposição	T_g (°C)	T_m (°C)		ΔH_m (J/g)		α_c (%)	
	PLLA	PHBV	PLLA	PHBV	PLLA	PHBV	PLLA
PHBV/PLLA Sem degradação	61	157/171	149	32	6	45	13
PHBV Sem degradação	-	155/170	-	79	-	55,6	-
PLLA Sem degradação	-	-	148	-	22	-	47
PHBV/PLLA Solo/25 dias	60	155/169	147	45	11	63	23
PHBV/PLLA Solo/50 dias	62	157/171	146	4	31	5.6	66
PHBV/PLLA Solo/75 dias	62	160/171	146	2	25	2,8	53
PHBV/PLLA EA/30 dias	65	154/169	148	39	2	55	4,4
PHBV/PLLA EA/120 dias	61	167	146	34	24	48	51
PHBV/PLLA IN/30 dias	60	155/170	147	39	4	55	4
PHBV/PLLA IN /120 dias	62	155/169	145	44	1	62	2

No primeiro aquecimento (Figura 4.A), foram determinadas T_m para o PLLA em 148 °C, enquanto para o PHBV foram observados dois picos de fusão em 157 e 171 °C. Valores encontrados na literatura confirmam estes resultados (Ferreira, 2002). A fusão do PHBV parece ocorrer em duas etapas, o que de acordo com Verhoogt et al. (1996), pode ser devido à presença de cristais com diâmetros diferentes e/ou recristalização da amostra que ocorre durante o aquecimento no DSC. Geralmente o pico de menor temperatura é considerado o verdadeiro ponto de fusão, desde que este represente o procedimento original, sem nenhum tratamento térmico realizado com a amostra (Pezzin, 2001). A T_g do PHBV não foi detectada nem no homopolímero nem na blenda porque o aquecimento partiu da temperatura ambiente, enquanto a T_g do PLLA puro também não foi

observada devido ao alto grau de cristalinidade deste polímero (Figura 4.A). A blenda apresentou dois picos de fusão referentes ao PHBV, o pico de fusão relacionado ao PLLA em temperaturas muito próximas e uma T_g em 61 °C, atribuída ao PLLA (Rosa et al., 2002). No segundo aquecimento (Figura 4.B), o PLLA apresenta T_g na mesma temperatura do primeiro aquecimento, mas não apresenta pico de fusão, tornando-se um polímero amorfo. O PHBV possui T_g em 2 °C, T_c em 41 °C e somente um pico de fusão ($T_m = 170$ °C). A blenda possui T_g do PHBV na mesma temperatura do primeiro aquecimento, um pico de cristalização do PHBV deslocado para temperatura superior que ocorre simultaneamente com a T_g do PLLA e dois picos de fusão, em 159 °C e um ombro em 154 °C. Para as blendas degradadas em solo, o primeiro e o segundo aquecimento são mostrados nas

Figuras 5 (A e B), respectivamente. No primeiro aquecimento, observa-se que a T_g do PLLA não se altera. Por outro lado, as T_m 's de ambos os polímeros sofrem um deslocamento para temperaturas menores em função do tempo de degradação, indicando que o processo de degradação teve como consequência a formação de novos cristais, que fundiram a uma energia e temperatura mais baixa. Além disso, após 50 dias de degradação, ocorreu um aumento no ΔH_m do PLLA de 6 para 31J/g (Tabela 1). O aumento da entalpia de fusão representa um aumento no grau de cristalinidade do material, que passou de 13 para 66 %, devido à cisão das ligações e consequente diminuição da massa molar (Pezzin, 2001). Alguns autores observam aumento do grau de cristalinidade em função do tempo de exposição e afirmam que a parte amorfa é mais susceptível à degradação, sendo degradada preferencialmente em relação à fase cristalina (Rosa et al., 2002). Em contrapartida, outros pesquisadores observam uma diminuição do grau de cristalinidade com o decorrer da degradação e explicam que a fase cristalina também está sendo degradada (Ferreira, 2002). Este comportamento (diminuição α_c , evidenciada pela diminuição do ΔH_m), foi observado para a fração PHBV 50 dias de degradação, permanecendo praticamente igual após 75 dias, sendo que o primeiro pico de fusão chega a desaparecer. A análise do segundo aquecimento mostra que a T_g do PHBV não sofre variação com a degradação. A T_c do PHBV desloca-se para temperatura menor após 25 dias de exposição ao solo. Em 50 e 75 dias, a T_c do PHBV ocorre simultaneamente com a T_g do PLLA, dificultando a detecção destas temperaturas. Observa-se um decréscimo considerável do ΔH_m do PHBV após a degradação e a separação dos picos. As T_m 's observadas no segundo aquecimento são referentes ao PHBV. Nota-se que o PHBV sofreu uma degradação mais intensa devido ao ataque

dos microrganismos que o PLLA, pois foi o polímero que mais apresentou alterações nas propriedades térmicas. A literatura mostra que filmes de PHBV levam cerca de alguns meses para sofrerem biodegradação em solo (Rosa et al., 2002) enquanto filmes de PLLA, por outro lado são mais susceptíveis à degradação hidrolítica (Tokiwa e Pranamuda, 2001) (Pezzin, 2001). Pode-se observar no primeiro e segundo aquecimento das blendas submetidas ao envelhecimento acelerado (Figura 6 A e B), que o ΔH_m referente ao PHBV não apresentou uma grande alteração, tanto no primeiro aquecimento quanto no segundo, consequentemente, não foi possível observar alteração no α_c , não ocorrendo grande degradação da fração cristalina da fração PHBV. Em contrapartida, no primeiro aquecimento, observou-se um sutil aumento no ΔH_m e consequente aumento no α_c do PLLA, demonstrando que houve uma pequena degradação da fração amorfa referente ao PLLA, o que pode justificar a fragilização da blenda. Os DSC dos materiais submetidos ao intemperismo natural estão apresentados na Figura 7 A e B onde pode-se observar que os valores de ΔH_m e α_c , para as blendas submetidas à degradação por intemperismo (Tabelas 1 e 2) referentes ao PHBV não apresentaram grande variação, não sendo possível observar degradação na fração PHBV. Para o PLLA, observou-se que houve uma pequena redução nos valores de ΔH_m e α_c , o que representa uma pequena degradação da parte cristalina da fração PLLA, que pode representar a fragilização da blenda observada na análise visual. Para o PE (Figura 8 A e B), pode-se observar, no primeiro e segundo aquecimento (Tabela 3), que não houve mudança no comportamento das T_m 's, não sendo possível observar degradação do polietileno nos tempos em que foi submetido aos ensaios de degradação em solo e intemperismo.

Tabela 2 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), grau de cristalinidade (α_c), obtidos por DSC (2º aquecimento) dos homopolímeros e blendas de PHBV/PLLA.

Amostra/ tempo de exposição	T_g (°C)		T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	α_c (%)
	PHBV	PLLA	PHBV	PHBV	PHBV	PHBV
PHBV/PLLA Sem degradação	1	-	59	150/159	40	56
PHBV Sem degradação	2	-	41	170	88	124
PLLA Sem degradação	-	61	-	-	-	-
PHBV/PLLA Solo/25 dias	3	-	48	170	47	66
PHBV/PLLA Solo/50 dias	-	57	-	150/171	4	6
PHBV/PLLA Solo/75 dias	1	58	-	149/171	3	4
PHBV/PLLA EA/30 dias	5	-	55	170	35	49
PHBV/PLLA EA/120 dias	4	-	55	168	34	48
PHBV/PLLA IN/30 dias	3	-	53	170	34	48
PHBV/PLLA IN /120 dias	3	-	50	170	37	52

Tabela 3 - Valores de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), grau de cristalinidade (α_c), obtidos por DSC do LDPE.

Amostra - LDPE	1º aquecimento			2º aquecimento		
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	α_c (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	α_c (%)
Sem degradação	107	175	61	108	157	55
Solo – 90 dias	107	206	72	107	199	69
IN – 90 dias	107	193	67	108	183	64

3.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 9 a 13 mostram as curvas da análise termogravimétrica para os homopolímeros PHBV, PLLA e suas blendas 50/50 (% de massa). Ambos os homopolímeros sofrem apenas um estágio de perda de massa. A temperatura de onset (T_{onset}) para o PLLA foi 344 °C, enquanto o PHBV já apresenta T_{onset} em 275 °C. A partir da primeira derivada da curva de degradação térmica, foram obtidos os dados da temperatura máxima de degradação ($T_{m\acute{a}x}$), que foi 363 °C para

o PLLA e 287 °C para o PHBV. Com relação à blenda, esta sofre degradação em dois estágios, sendo o primeiro em 292 °C, atribuído ao PHBV, e o segundo em 361 °C atribuído ao PLLA. Este comportamento também foi observado por Ferreira (2002) ao analisar a degradação *in vitro* de blendas de PHBV/PLLA. Observou-se que presença do PLLA na blenda aumentou a estabilidade térmica da fração PHBV em 17 °C.

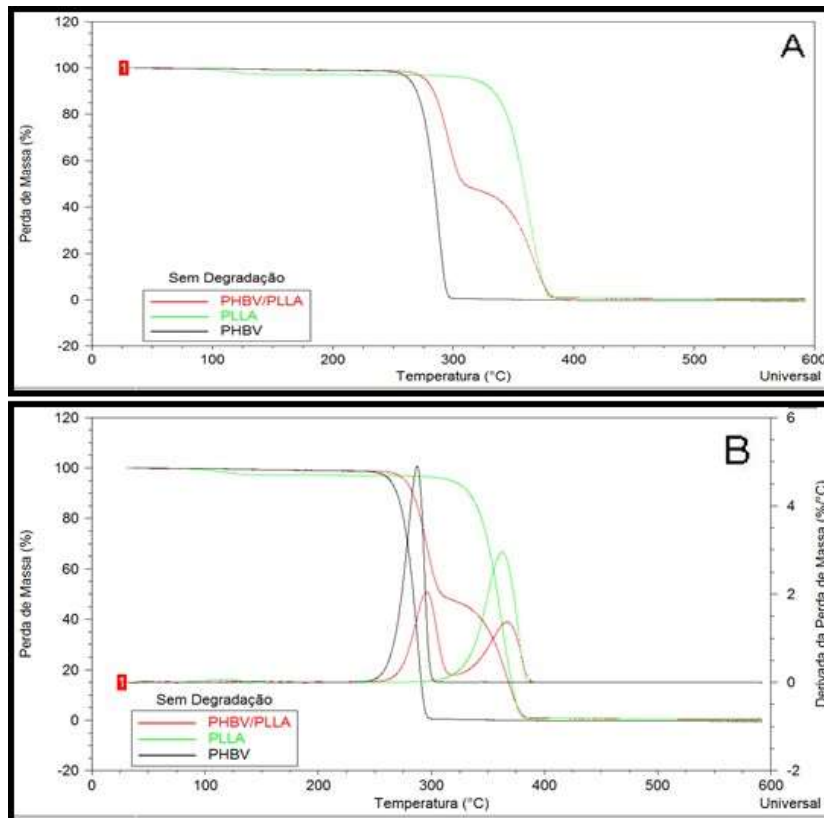


Figura 9 - Curvas de TGA para a blenda de PHBV/PLLA e os homopolímeros PHBV e PLLA sem degradação. A) TG e B) DTG.

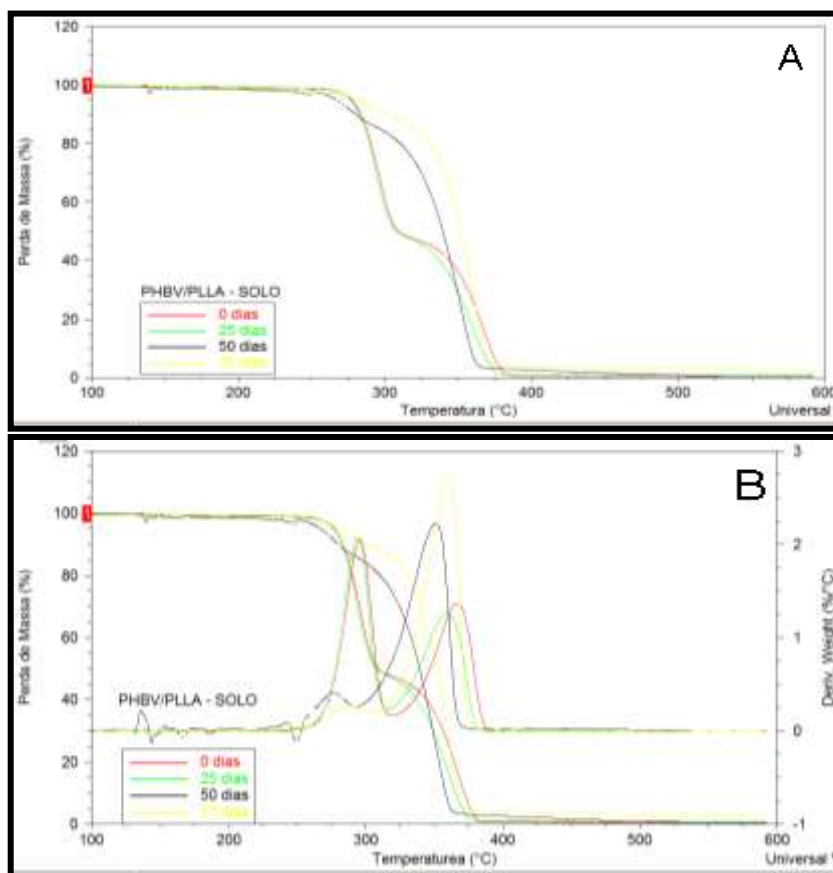


Figura 10 - Curvas de TGA para a blenda de PHBV/PLLA e os homopolímeros PHBV e PLLA submetidos à biodegradação em solo (SOLO). A) TG e B) DTG.

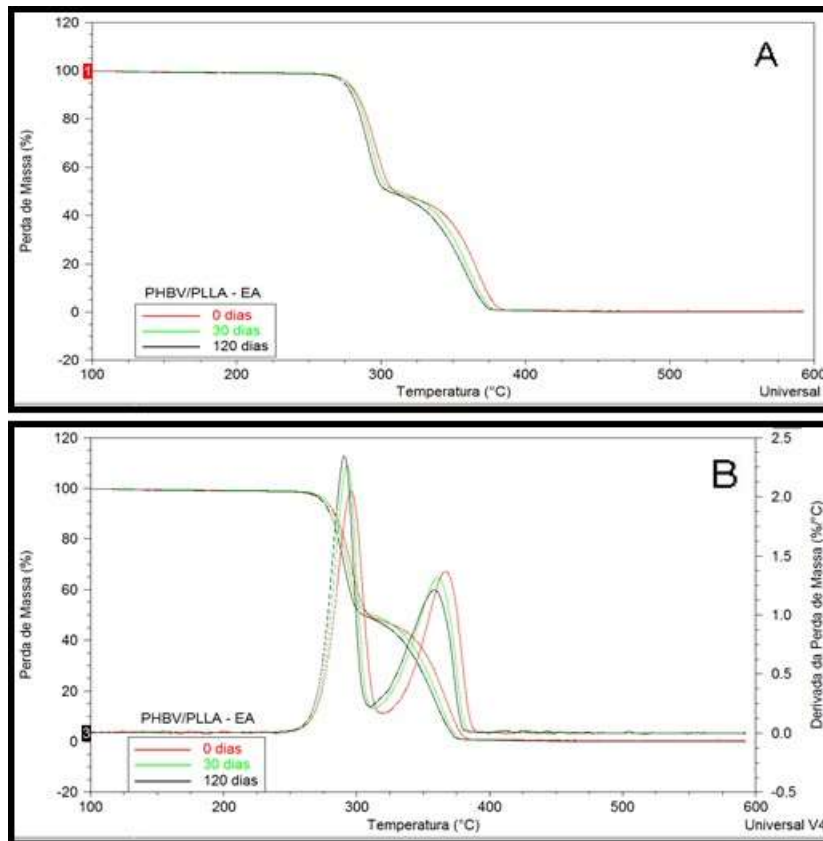


Figura 11 - Curvas de TGA para a blenda de PHBV/PLLA e os homopolímeros PHBV e PLLA submetidos à degradação em câmara de envelhecimento acelerado (EA). A) TG e B) DTG.

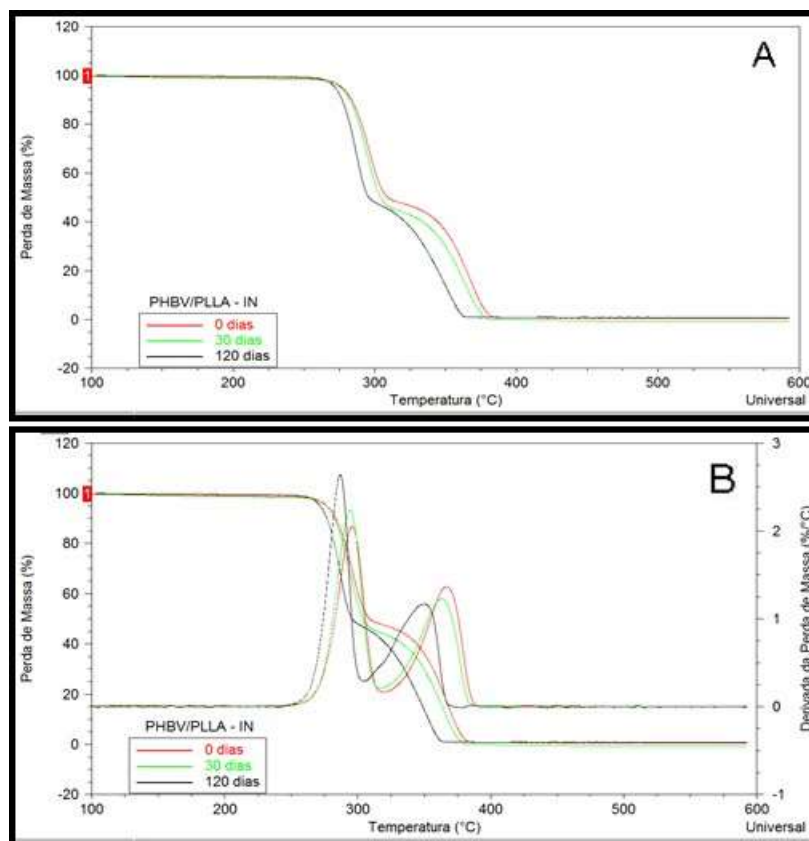


Figura 12 - Curvas de TGA para a blenda de PHBV/PLLA e os homopolímeros PHBV e PLLA submetidos à degradação em intemperismo natural (IN). A) TG e B) DTG.

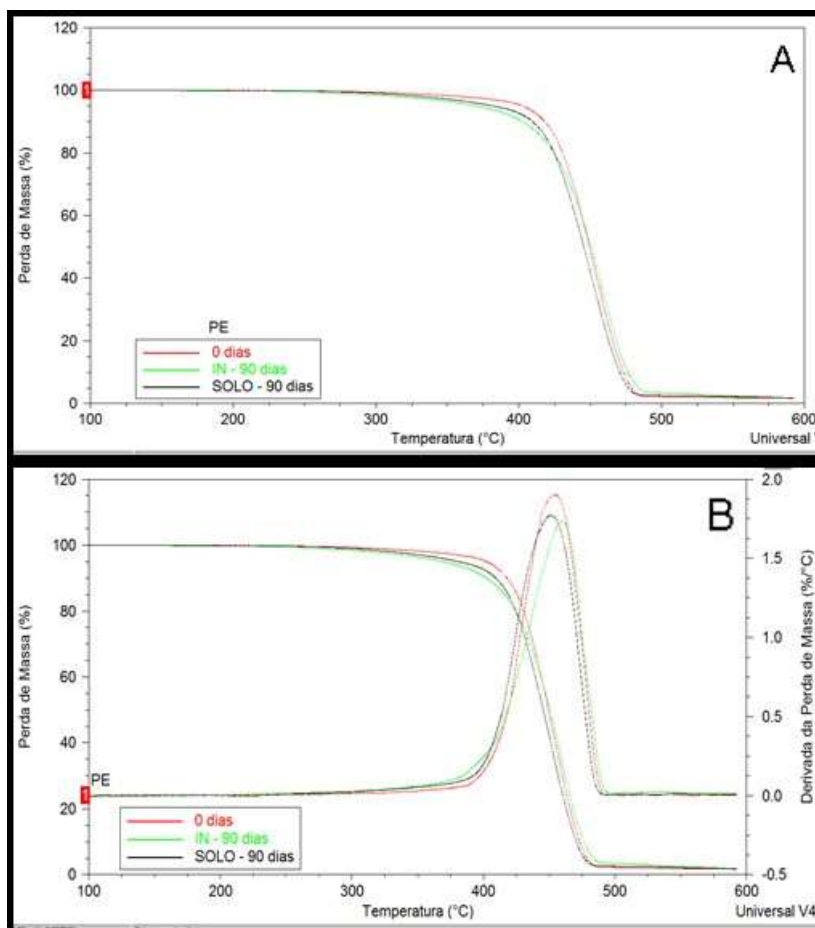


Figura 13 - Curvas de TGA para o LDPE sem degradação, submetido à degradação em solo (SOLO) e intemperismo natural (IN). A) TG e B) DTG.

Tabela 4 - Dados de temperatura de onset (T_{onset}) e temperatura de degradação ($T_{\text{máx}}$) e percentual de perda de massa obtida por TGA para a blenda PHBV/PLLA e para os homopolímeros PHBV e PLLA sem degradação.

Filmes	$T_{\text{onset 1}}$ (°C)	$T_{\text{máx 1}}$ (°C)	$T_{\text{onset 2}}$ (°C)	$T_{\text{máx 2}}$ (°C)	Massa 1 (%)	Massa 2 (%)
PHBV/PLLA	292	304	361	380	52	46
PHBV	275	287	*	*	98	*
PLLA	344	363	*	*	95	*

Para as curvas termogravimétricas obtidas das amostras submetidas ao ensaio de biodegradação em solo, nos tempos de 0, 25, 50 e 75 dias, observou-se (Figura 10 A e B), que entre 0 e 25 dias ocorreu o início da degradação do

PHBV, confirmado pela perda de massa em 45% (Tabela 5). Após 50 dias, praticamente todo PHBV já havia sido degradado, com o desaparecimento deste em 75 dias, concordando com a análise visual e MEV.

Tabela 5 - Análise de TGA do PHBV/PLLA submetido a degradação em solo em 0, 25, 50 e 75 dias.

Blendas de PHBV/PLLA-SOLO	T _{onset 1} (°C)	T _{máx 1} (°C)	T _{onset 2} (°C)	T _{max 2} (°C)	Massa 1 (%)	Massa 2 (%)
Sem degradação	292	304	361	380	52	46
25 dias	289	303	358	375	45	51
50 dias	254	257	320	338	21	72
75 dias	283	299	347	366	13	80

Para as blendas submetidas ao envelhecimento acelerado e intemperismo (Tabelas 6 e 7), não foi possível observar degradação com perda de massa, apenas uma pequena queda na estabilidade térmica na blenda após 120 dias de ensaio no intemperismo, o que

por sua vez, pode ser o responsável pela fragilização da blenda, concordando com a análise visual (Figura 1. B e C). Não foi possível observar perda de massa para o polietileno (Tabela 8), concordando assim, com as análises anteriores realizadas.

Tabela 6 - Análise de TGA do PHBV/PLLA submetido a degradação em câmara de envelhecimento acelerado nos tempos 0, 30 e 120 dias.

Blendas de PHBV/PLLA-EA	T _{onset 1} (°C)	T _{máx 1} (°C)	T _{onset 2} (°C)	T _{máx 2} (°C)	Massa 1 (%)	Massa 2 (%)
Sem degradação	283	296	349	367	51	48
30 dias	293	281	341	361	50	50
120 dias	279	291	325	358	50	50

Tabela 7 - Análise de TGA do PHBV/PLLA submetido a degradação em intemperismo nos tempos 0, 30 e 120 dias.

Blendas de PHBV/PLLA-IN	T _{onset 1} (°C)	T _{máx 1} (°C)	T _{onset 2} (°C)	T _{máx 2} (°C)	Massa 1 (%)	Massa 2 (%)
Sem degradação	283	296	349	367	51	48
30 dias	282	294	346	363	54	45
120 dias	276	287	328	351	53	45

Tabela 8 - Análise de TGA do LDPE submetido a degradação em solo e intemperismo nos tempos 0 e 90 dias.

LDPE	T _{onset} (°C)	T _{máx} (°C)	Perda de massa
Sem degradação	427	455	94
SOLO – 90 dias	429	460	91
IN – 90 dias	423	451	92

4 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que após a submissão das blendas PHBV/PLLA 50/50 (% de massa) a diferentes ambientes, a degradação foi dependente de alguns fatores presentes tais como biomassa disponível, disponibilidade de nutrientes, umidade, radiação, variando em decorrência do grau de cristalinidade. Com 50 dias de degradação em solo, os filmes estavam em processo avançado de degradação. A elevada porosidade observada pelas análises de MEV indicou que a fração PHBV é a primeira a se decompor, resultado confirmado por meio das análises de TGA, que mostraram que o primeiro estágio da perda de massa referente ao PHBV é diminuído de forma acentuada com o decorrer da degradação. Os ensaios de DSC também mostraram um aumento da entalpia de fusão da fração PLLA em função do tempo de degradação. Como a entalpia de fusão está diretamente relacionada com o grau de cristalinidade do material, pode-se concluir que a cristalinidade do PLLA foi aumentada com o aumento do tempo de biodegradação. Esses resultados indicam que a degradação se inicia pela parte amorfa do polímero, para depois ocorrer a degradação da parte cristalina. O aumento da cristalinidade é decorrente da formação de novos cristais. Isto foi confirmado pela diminuição nas temperaturas de fusão, pois as novas formações têm temperaturas e energia inferiores decorrentes da recristalização. No entanto, o PHBV apresentou diminuição do grau de cristalinidade com o decorrer da degradação em solo. Isto pode ser explicado, pois tanto a fase cristalina como a fase amorfa estão sendo degradada indistintamente. A temperatura de fusão (T_m) do LDPE permaneceu constante em todos os tempos e ambientes avaliados em cerca de 107 °C, indicando que o este polímero não sofreu degradação no período estudado. A degradação dos filmes submetidos ao intemperismo e envelhecimento acelerado (fatores abióticos) apenas

fragilizam a blenda, mas não necessariamente a degradam, pois não houve perda de massa, diferentemente dos fatores bióticos que efetivamente promovem a perda de massa pela ação microbiana/enzimática. Os resultados mostraram que as blendas PHBV/PLLA podem substituir os polímeros petroquímicos, no caso em questão o polietileno, como uma alternativa para os sacos de mudas para agricultura.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem auxílio financeiro fornecido do Fundo de Apoio à Pesquisa (FAP/UNIVILLE) e a PHB Industrial[®] pelo polímero fornecido.

REFERÊNCIAS

- AVELLA, M., BONADIES, E., MARTUSCELLI, E., RIMEDIO, R. 2001. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation. *Polymer Testing*, 20, 517-521.
- CHANDRA, R., RUSTIGI, R. 1998. Biodegradable Polymers, *Program of Polymer Science*, 3, 1273-1335.
- DUEK, E.A.R., ZAVAGLIA, C.A.C., BELANGERO W.D. 1999. *In vitro* study of poly(lactic acid) pin degradation, *Polymer*, 40, 6465-73.
- FERREIRA, B.M.P., 2002. *Obtenção, caracterização, estudo in vitro e in vivo de blendas de poli(L-ácido láctico)/poli(hidroxibutirato-co-hidroxicvalerato)*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
- FERREIRA, B.M.P., ZAVAGLIA, C.A.C., DUEK E.A.R. 2003. Thermal, morphologic and mechanical characterization of poly (L-lactic acid)/poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends, *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, 19, 21-7.

- FERREIRA, B.M.P., DUEK, E.A.R. 2005. Pins composed of poly(L-lactic acid)/poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) PLLA/PHBV blends: Degradation *in vitro*. *Journal of Applied Biomaterials Biomechanic*, 3, 50-60.
- JENDROSSEK, D., SCHIRMER, A., CHLEGEL, H.G. 1996. Biodegradation of polyhydroxyaldanoic acids, *Mini-review. Appl Microbial Biotechnol*, 46, 451-456.
- KOSE, G.T., KORKUSUZ, F., OZKUL, A., SOYSAL, Y., OZDEMIR, T., YILDIZ, C. 2003. Poly(3-hydroxybutyric acid-co-3-hydroxyvaleric acid) based tissue engineering matrices. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14, 121-126.
- LOTTI, N., PIZZOLI, M., CECCORULLI, G., SCANDOLA, M. 1993. Binary blends of microbial poly(3-hydroxybutyrate) with polymethacrylates. *Polymer*, 34, 4935-4940.
- MANO, E.B., MENDES, L.C. 1999. *Introdução a Polímeros*, São Paulo, Edgard Blücher.
- MANO, E.B., MENDES, L.C. 2000. *Polímeros como material para engenharia*, São Paulo, Edgard Blücher.
- MERGAERT, J., WEBB, A., ANDERSON, C., WOUTERS A., SWINGS, J. 1993 Microbial degradation of P(3HB) e P(3HB)-co-3HV in soils. *Applied and Environmental Microbiology*, 3233-3238.
- MICHAELI, W. 1992. *Technologie der Kunststoffe*, São Paulo, Edgard Blücher.
- PEZZIN, A.P.T. 2001. *Obtenção e caracterização de blendas de poli(p-dionanona)/poli(L-ácido láctico) (PPD/PLLA) para aplicação como prótese de menisco bioreabsorvível*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
- ROSA, D.S., CHUI, Q.S.H., PANTANO, R., AGNELLI, J.A.M. 2002. Avaliação da biodegradação de poli- β -(hidroxibutirato), poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato) e poli- ϵ -(caprolactona) em solo compostado. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12, 311-317.
- SUDESH, K., FUKUI, T., TAGUCHI, K., IWATA, T., DOI, Y. 2000. Improved production of poly(4-hydroxytirate) by *Comamonas acidovarans* and its freeze-fracture morphology. *Inter. Journal of Biological Macromolecules*, 25, 79-85.
- TOKIWA, Y., PRANAMUDA, H. 2001. Microbial Degradation of aliphatic polyesters. In: DOI, Y., STEINBUCHER, A. (eds) *Biopolymer*, 3, 85-103.
- VERHOOGT, H., RAMSAY, B.A., FAVIS, B.D., RAMSAY, J.A. 1996. The influence of thermal history on the properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-12%-3-hydroxyvalerate). *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 87-96.
- VOGELSANGER, N., FORMOLO, M.C., PEZZIN A.P.T., SCHNEIDER A.L.S., FURLAN S.A., BERNARDO H. P., PEZZIN S.H., PIRES A.T.N., DUEK, E.A.R. 2003. Blendas Biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(ϵ -caprolactona): Obtenção e estudo da miscibilidade. *Materials Research*, 6, 359-365.