



ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A DEGRADAÇÃO DO POLI (L-ÁCIDO LÁTICO) (PLLA) E DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) EM SOLO COMPOSTADO

Bruna de Oliveira¹, Daniela Pravato Vieira², Jennifer Diane Kraisch Silva³, Lucas Dohler⁴, Vanessa Fischer dos Santos⁵, Ana Carolina Moraes⁶

Resumo: O presente trabalho foi desenvolvido para a disciplina de Projeto Integrado I do curso de Engenharia Química do Centro Universitário Tupy (UNISOCIESC). O objetivo do trabalho foi realizar um estudo comparativo entre o polietileno de alta densidade (PEAD) e o poli (L-ácido láctico) (PLLA) visando determinar qual deles possui a maior taxa de degradação, ambos sendo enterrados em solo compostado. Para atingir o objetivo proposto, obteve-se o filme de PLLA pela técnica de evaporação do solvente na concentração de PLLA (5%) e foram enterradas três amostras do filme em solo compostado, assim como três amostras de PEAD provenientes de uma sacola plástica. Durante vinte e três dias, as amostras permaneceram enterradas em solo, sendo desenterradas uma vez por semana para aferição de suas massas. De posse das massas das amostras de PLLA e PEAD, foi possível determinar que o PLLA apresentasse uma taxa de degradação maior que o PEAD. Entre a triplicada de amostras, constatou-se que o PLLA perdeu, em média, 6,09% de massa no período.

Palavras-chave: Polietileno de alta densidade. Poli (L-ácido láctico). Degradação.

1 INTRODUÇÃO

Desde a introdução no mercado, o plástico tem substituído vários materiais no processo produtivo e isso demandou, ao longo do tempo, pesquisa e desenvolvimento de novos polímeros que atendessem as exigências nas diferentes aplicações. Dessa forma, por décadas, o homem procurou melhorar propriedades como resistência, durabilidade, qualidade, diversidade e custo dos polímeros.

Os plásticos, em sua maioria, de acordo com Canto (2001, p. 6), apresentam-se “leves e resistentes, práticos e versáteis, duráveis e relativamente baratos”. Essas características fizeram com que houvesse um grande aumento na demanda desse tipo de material. Tanto é que Canevarolo Jr. (2002, p. 19) evidencia que “o consumo *per capita* de material plástico (em kg/habitante) tem sido uma forma de se avaliar o grau de desenvolvimento dos países”. Países como Estados Unidos, Alemanha e Japão, por exemplo, despontam no consumo desse tipo de material (CANEVAROLO JR., 2002).

¹ Estudante de Bacharelado em Engenharia Química do Centro Universitário Tupy (UNISOCIESC). Email: bruuuna_oliveira@hotmail.com

² Estudante de Bacharelado em Engenharia Química do Centro Universitário Tupy (UNISOCIESC). Email: daniela_pravato@yahoo.com.br

³ Técnica em Química. Estudante de Bacharelado em Engenharia Química do Centro Universitário Tupy (UNISOCIESC). Email: jennifer_kraisch_@hotmail.com

⁴ Estudante de Bacharelado em Engenharia Química do Centro Universitário Tupy (UNISOCIESC). Email: lucas.industrial@dohler.com.br

⁵ Estudante de Bacharelado em Engenharia Química do Centro Universitário Tupy (UNISOCIESC). Email: vanessa.fischers@hotmail.com

⁶ Orientadora do Projeto Integrador I. Email: ana.moraes@sociesc.org.br

Inicialmente, a grande difusão do uso de materiais plásticos em nossa sociedade se deu justamente por sua durabilidade, porém essa propriedade tornou o material plástico um grande vilão do meio ambiente. Entre as possíveis soluções para esse mal, está a redução da produção/consumo, a incineração, a reciclagem e a degradação (CANTO, 2001).

Nesse cenário, novos desenvolvimentos na área de polímeros têm sido realizados para ofertar produtos que possuam boas propriedades mecânicas, mas que tenham um impacto menos drástico ambientalmente. Assim, nesse contexto, surgiram os polímeros biodegradáveis que tendem a dar uma solução ao problema de acúmulo de resíduos plásticos gerados em nossa sociedade.

Os polímeros biodegradáveis parecem ter um futuro promissor, não só no que tange à parte ambiental, mas também em desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente na medicina. Os estudos nessa área são recentes, mas crescem cada vez mais, dadas as perspectivas. Embora o cenário seja favorável, a produção e desenvolvimento desses tipos de polímeros ainda são elevados se comparados aos polímeros convencionais e, por esse motivo, ainda se encontram em desvantagem (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo comparativo entre o polietileno de alta densidade (PEAD) e o poli (L-ácido láctico) (PLLA) para verificar qual apresenta maior taxa de degradação, ambos sendo enterrados em solo compostado.

2 POLÍMEROS

Segundo De Paoli (2008), a palavra polímero deriva das palavras gregas *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição), sendo assim, o polímero é uma macromolécula formada pela ligação covalente de diversas unidades de repetição. De acordo com Akcelrud, (2007, p. 1), “a diferença entre macromolécula e polímero consiste no fato de que nesta a alta massa molar é proveniente da repetição de unidades estruturais simples [...] e naquela é consequência da complexidade molecular”. Dessa forma, ressalta-se aqui, que todo polímero é uma macromolécula, mas o contrário não é verdadeiro. Ou seja, trata-se de grande importância a determinação da estrutura molecular do material estudado, pois isso interfere diretamente em suas propriedades físicas, e o seu comportamento frente a interferências do ambiente como é o caso de uma degradação

O primeiro contato dos seres humanos com materiais poliméricos data da antiguidade, quando povos egípcios e romanos utilizavam materiais resinosos e graxas para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames (CANEVAROLO JR., 2002). O látex, extraído de fontes naturais, também foi um dos mais importantes polímeros descobertos já no século XVI. Outros exemplos de polímeros naturais são os polissacarídeos como amido e celulose que são formados por um grande número de moléculas de glicose (MILES, 1975).

O homem, porém, promovendo diversas tentativas, tentou reproduzir polímeros encontrados na natureza de forma sintética. O nitrato de celulose, ou celuloide, por exemplo, foi o primeiro plástico fabricado pelo homem, que utilizou como matéria-prima um polímero de fonte natural: a celulose. Já o primeiro plástico totalmente sintético foi desenvolvido por Leo Baekeland, conhecido como baquelite (MILES, 1975).

As fontes de matérias-primas para obtenção de polímeros advêm principalmente de produtos naturais como a celulose, borracha natural, óleo de mamona, entre outros. Podem ser obtidos também da hulha ou carvão mineral e uma das principais fontes é o petróleo (CANEVAROLO JR., 2002).

Desde o advento da sintetização de polímeros eles vêm ganhando a indústria e tornando-se muito comercializados, uma vez que a sua produção e o seu transporte eram mais baratos que artigos metálicos, largamente utilizados até então. A partir desse contexto, serão abordados, a seguir, o polietileno de alta densidade (PEAD) e o poli (L-ácido láctico) (PLLA) para conceituar este estudo, este considerado um polímero biodegradável e aquele não.

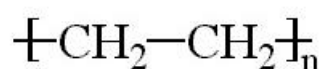
2.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)

Por volta do final do século XIX, o químico alemão Hans von Pechmann notou uma precipitação durante experimentos com uma forma de metano em éter. Em 1900, os químicos alemães Eugen Bamberger e Friedrich Tschirner identificaram esse material como sendo polimetileno, algo muito próximo do polietileno. Trinta anos depois, o químico Carl Shipp Marvel da empresa E. I. Du Pont de Nemours & Company, criou um material com maior densidade submetendo etileno a altas pressões (BRYDSON, 1999).

Seguindo os trabalhos com o etileno a altas pressões, foi desenvolvido, em 1935, o primeiro sólido de polietileno, pelos químicos ingleses Eric Fawcett e Reginald Gibson. Sua primeira aplicação foi na 2ª Guerra Mundial para isolamento de cabos de radares. Em 1953, Karl Ziegler e Erhard Holzkamp obtiveram o polietileno de alta densidade (BRYDSON, 1999).

Polietileno é um material termoplástico composto por átomos de carbono e hidrogênio, que formam uma cadeia molecular conforme Figura 1.

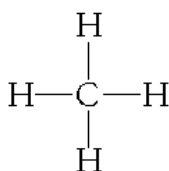
Figura 1 - Estrutura química da molécula de polietileno



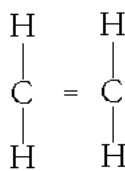
Fonte: Canevarolo Jr. (2002)

O principal insumo para a síntese do polietileno é o metano (Figura 2a), que é convertido em etileno (Figura 2b), com aplicação de temperatura e pressão. O polietileno é formado a partir do etileno. A cadeia molecular chega a ter entre 500.000 a 1.000.000 de carbonos.

Figura 2 - (a) Estrutura química do metano. (b) Estrutura química do etileno



(a)



(b)

Fonte: Gabriel (1998)

Segundo Miles (1975), na década de 1950, houve o desenvolvimento de catalisadores organometálicos, por Karl Ziegler, que possibilitou a obtenção do polietileno de alta densidade que apresentava melhor e maior densidade, rigidez e maior ponto de amolecimento que o polietileno até então fabricado.

O polietileno de alta densidade é obtido por mecanismo de coordenação aniônica, tornando-se linear e com alta cristalinidade, enquanto o PEBD é obtido por mecanismo via radical livre, sendo ramificado e com baixa cristalinidade. O PEAD apresenta até 95% de cristalinidade, enquanto o PEBD até 60% de cristalinidade (MANO & MENDES, 1999).

De acordo com Mano & Mendes (1999), o eteno polimerizado a partir de reações de polimerização via radical livre resultará num polímero de cadeia linear, porém com ramificações e insaturações. Já pelo método de polimerização via coordenação, provocada por catalisadores, resultará em um polímero linear, bastante regular e sem ramificações.

Comercialmente, são encontrados vários tipos de polietilenos, que apresentam um grau maior ou menor de ramificações e massas moleculares. As ramificações têm influência direta na cristalinidade, densidade e outras propriedades do material. Quanto maior o número de ramificações da cadeia, mais amorfo será o polímero e menor será sua densidade, da mesma forma quanto mais linear a cadeia, mais cristalino e, portanto, maior sua densidade (ELIAS, 1993).

No caso do monômero eteno, conforme o método de preparação utilizado, obtêm-se características diferenciadas em cada produto. O resultado pode ser um polímero mais maleável e flexível ou então mais rígido e resistente, por exemplo, conferindo ao polietileno e suas derivações diversos tipos de aplicações (MANO & MENDES, 1999).

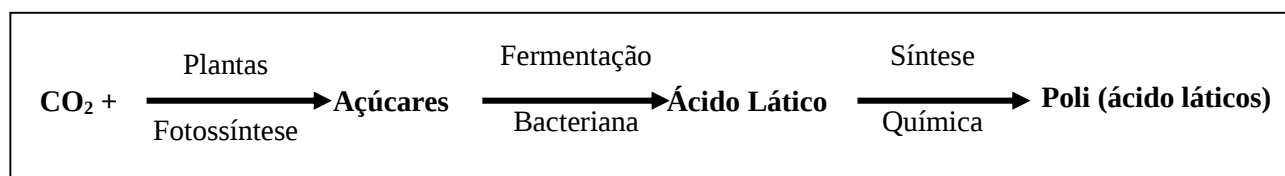
Ressalta-se que características apresentadas pelo PEAD, como a alta cristalinidade, hidrofobia, e até mesmo a sua fonte de obtenção (petróleo), contribuem para a sua resistência à degradação (Bastioli, 2005; De Paoli, 2008), fazendo com que produtos provenientes desse tipo de material sejam tidos como grandes vilões, no que diz respeito ao seu descarte, por terem uma estimativa de séculos para sua completa degradação (GARLOTTA, 2001).

2.2 Poli (L-ácido láctico) (PLLA)

O poli (ácido láctico) (PLA) é um poliéster alifático que se encontra na família dos poli (hidróxi ácidos) do qual fazem parte também o poli (ácido glicólico) (PGA), poli (p-dioxanona) (PPD) e a poli (caprolactona) (PCL). Esses polímeros são ditos, além de biomateriais, também bioabsorvíveis, por este motivo há muitos estudos para sua aplicação na área médica (BERTOLINI, 2007).

Segundo Bastioli (2005), os polímeros naturais biodegradáveis são provenientes de fontes renováveis, porém alguns polímeros sintéticos como o PLA também são renováveis, embora não sejam polímeros naturais. Borschiver, Almeida & Roitman (2008) evidenciam que o PLA pode ser sintetizado a partir de ácido láctico (composto orgânico bifuncional contendo ácido carboxílico e álcool) proveniente de fermentação bacteriana da glicose do milho, conforme esquema simplificado na Figura 3. Além do milho, pode-se obter o ácido láctico de outras fontes renováveis como a mandioca, a beterraba e a cana-de-açúcar (ECYCLE, s.d.).

Figura 3 - Os três estágios de produção de um poli (ácido láctico)

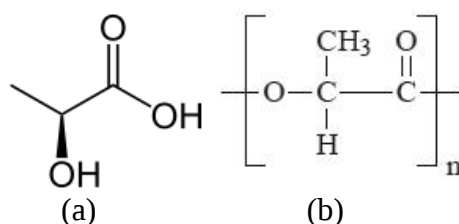


Fonte: adaptado de Bastioli (2005)

O PLA de baixa massa molecular tem pouca aplicabilidade, a síntese do ácido láctico para a obtenção do PLA com alta massa molecular pode ser realizada de duas formas: 1) pela policondensação, formando-se o PLA de baixa massa molecular, com posterior adição de agentes de acoplamento de cadeia que elevem a massa molecular do polímero; 2) polimerização pela abertura do lactídeo, obtida pela despolimerização do PLA de baixa massa molecular (GARLOTTA, 2001).

Na estrutura do PLA (Figura 4b), de acordo com De Paoli (2008, p. 264) “pode-se notar a presença de ligações químicas tipo éster que podem ser quebradas em reações de hidrólise”. Ainda, segundo o autor, grande parte dos micro-organismos produz a enzima hidrolase, dessa forma, para ser biodegradável, o polímero deve ser também hidrolisável, visto que o PLA atende esse quesito (DE PAOLI, 2008).

Figura 4 - (a) Estrutura do ácido láctico. (b) Estrutura do PLA



Fonte: De Paoli (2008)

O Poli (ácido láctico) apresenta-se como um termoplástico com um razoável *shelf life* para a maioria das aplicações em embalagens descartáveis e, se descartado corretamente, sofrerá hidrólise, sendo convertido em produtos naturais inofensivos (GARLOTTA, 2001). Garlotta (2001, p. 64) evidencia ainda que “o PLA tem um tempo de degradação no ambiente na ordem de seis meses a dois anos comparados aos 500 a 1000 anos para plásticos convencionais como poliestireno (PS) e polietileno (PE)”.

De acordo com Jahno (2005, p. 15) “o PLA possui dois estereoisômeros: poli (L-ácido láctico) (PLLA) e o poli (D- ácido láctico) (PDLA), sua mistura racêmica gera o poli (D, L-ácido láctico) (PDLLA)”. Ainda, segundo a autora, o PLLA e o PDLA são imagens especulares um do outro, e ambos são opticamente puros e semicristalinos enquanto o PDLLA é amorfo e opticamente inativo (JAHNO, 2005).

O insumo principal para a produção do PLA, ácido láctico, também possui dois estereoisômeros opticamente ativos, o isômero L é produzido por humanos e outros mamíferos, e tanto o isômero L como o D são produzidos por bactérias (GARLOTTA, 2001).

Segundo De Paoli (2008) o PLA é um polímero biodegradável que já é produzido comercialmente em larga escala. Bertolini (2007) também evidencia o fato de que os poli (ácidos lácticos) estão disponíveis comercialmente em diferentes pesos moleculares e composição como copolímeros, tendo sido aprovados, inclusive, pela *US Food and Drugs Administration* para uso em implantes humanos.

3 DEGRADAÇÃO

A degradação trata-se de qualquer fenômeno que provoque uma mudança química na cadeia polimérica, normalmente reduzindo a massa e as propriedades físicas do material (CANEVAROLO, 2002). Em acordo, De Paoli (2008, p. 14) destaca que a degradação é “qualquer reação química que altere a qualidade de interesse de um material polimérico [...], por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, etc.”.

Rosa & Pantano Filho (2003) evidenciam que certas características dos polímeros podem influenciar na degradação dos mesmos. Quando se compara, por exemplo, a celulose com o amido, ambos, polímeros naturais, nota-se que a celulose, por apresentar maior cristalinidade que o amido, degrada em uma velocidade mais lenta.

Conforme De Paoli (2008), há várias formas de se abordar a degradação de polímeros. Seja pelos tipos de reações que ocorrem durante a degradação como: cisão (quebra) das ligações, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intermoleculares, auto-oxidação e a despolimerização. Assim como, também, pelo processo que inicia tais reações como: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, *stress cracking* e biodegradação.

Apona-se, ainda, que os principais mecanismos de degradação são por macro-organismos, quando o polímero é ingerido por algum animal o ato da mastigação e a própria digestão causará uma quebra das cadeias poliméricas; fotodegradação, quando o polímero é decomposto devido à incidência de luz solar; degradação química, quando alguma espécie química reage com o polímero causando a cisão da cadeia polimérica, degradação abiótica, onde não há presença de seres vivos, seja via hidrólise ou oxidação e a degradação microbiológica, conhecida por biodegradação (ROSA & PANTANO FILHO, 2003).

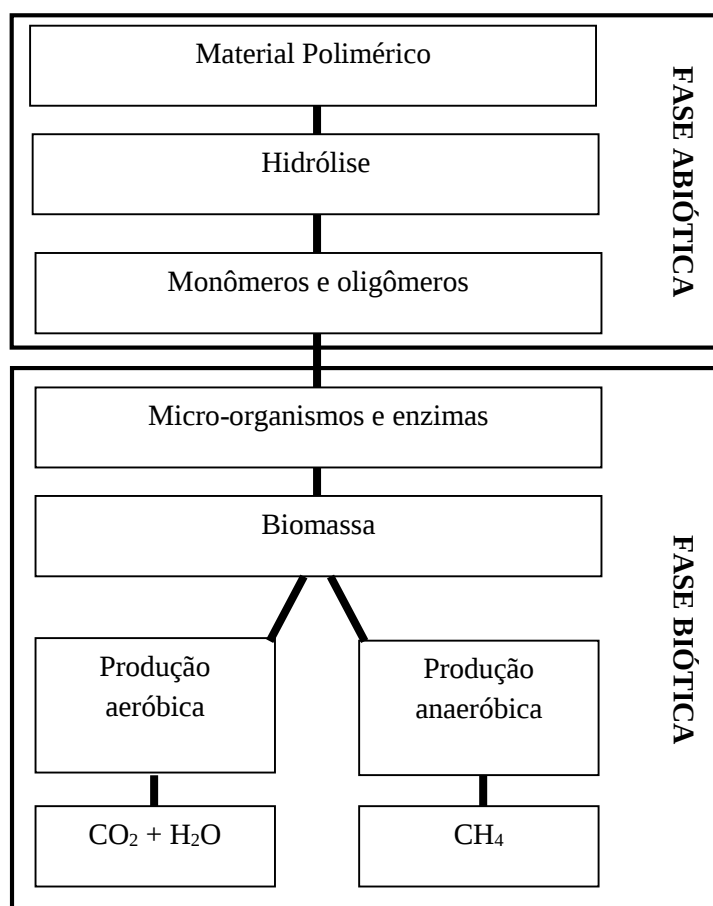
3.1 Biodegradação

De Paoli (2008, p. 257) descreve que “a biodegradação de um determinado material ocorre quando ele é usado como nutriente por um determinado conjunto de micro-organismos (bactérias, fungos ou algas) que existem no meio ambiente onde o material vai ser degradado”. Ainda, segundo De Paoli (2008), os micro-organismos são seres que produzem enzimas e estas acabam por degradar o polímero.

Da mesma forma, Rosa & Pantano Filho (2003) conceituam a biodegradação como um processo natural, cujos compostos orgânicos, nesse caso polímeros, em contato com o meio ambiente que possui os micro-organismos são convertidos em compostos mais simples sendo redistribuídos nos ciclos do carbono, nitrogênio e enxofre, por exemplo. Ressaltando que do processo de biodegradação, usualmente, deriva-se CO_2 .

O processo de biodegradação é caracterizado como a quebra de ligações poliméricas decorrente de uma atividade biológica, de ocorrência natural por ação enzimática. Esse processo pode ocorrer de forma aeróbica (liberando CO_2) e anaeróbica (liberando CH_4), ou seja, a ação microbiológica sobre determinado material resulta na liberação de biogases, estando esse polímero submetido a um ambiente biologicamente ativo (BERTOLINI, 2007). A Figura 5 demonstra genericamente o esquema de biodegradação de um material polimérico.

Figura 5 - Esquema genérico da biodegradação de polímeros envolvendo fase abiótica e biótica

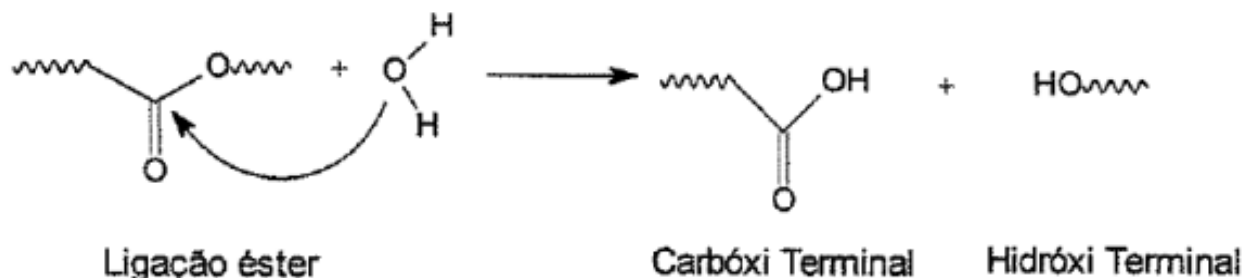


Fonte: Adaptado de Bardi & Rosa (2007)

Segundo De Paoli (2008, p. 46) “A hidrólise (hidro + lisis) consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com a quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes”.

No caso dos poliésteres, a hidrólise é a reação reversa da polimerização por condensação, cuja molécula de água reage com a ligação C-O-C, regenerando o ácido carboxílico e a hidroxila, que pode ser verificado na Figura 6 (DE PAOLI, 2008).

Figura 6 - Reação representativa da hidrólise de um poliéster



Fonte: Moura (2007)

3.2 Polímeros biodegradáveis

Rosa & Pantano Filho (2003) destacam que os primeiros estudos feitos sobre a biodegradação foram baseados justamente na busca de se criar polímeros sintéticos resistentes ao ataque de micro-organismos, caso comum que ocorria com polímeros naturais como o amido e a celulose.

Assim, como evidenciado por Rosa & Pantano Filho (2003) e Cangemi, Santos & Claro Neto (2005) destacam que os estudos que cercam polímeros biodegradáveis envolvem caminhos opostos. Por um lado evidenciam-se estudos em que há a necessidade de se desenvolver e produzir materiais poliméricos resistentes à ação de micro-organismos, de forma que polímeros utilizados em implantes dentários, ortopédicos, materiais isolantes ou tintas devam resistir aos micro-organismos de nosso corpo ou do meio ambiente. Dessa forma, espera-se que o polímero seja biorresistente.

Por outro lado, o acúmulo de materiais plásticos no meio ambiente, em nosso descarte de lixo, devido ao largo consumo nos últimos anos, desencadeia a busca por materiais que sofram degradação microbiológica (CANGEMI, SANTOS & CLARO NETO, 2005).

Analisando-se grosseiramente, todos os polímeros são degradáveis, porém alguns deles sofrerão uma degradação em uma escala de tempo imensurável, enquanto os ditos biodegradáveis sofrem a degradação na ordem de semanas ou meses (DE PAOLI, 2008).

De acordo com Rosa e Pantano Filho (2003), grande parte dos compostos de alta massa molecular, considerados biodegradáveis, são poliésteres alifáticos, polímeros que apresentam em sua estrutura grupos funcionais ésteres em cadeia aberta. Se a biodegradação ocorrer por meio da ação de enzimas, a cadeia polimérica precisa ajustar-se aos seus sítios ativos, sendo assim, a flexibilidade proporcionada pelas cadeias alifáticas favorece a biodegradação, fato que não ocorre com os poliésteres aromáticos (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

Segundo normas internacionais em condições controladas (como solos compostados) plásticos biodegradáveis, em até 180 dias, tornam-se água, gás carbônico e húmus (biomassa) e esses resíduos servirão de matéria-prima para que uma planta, por exemplo, cresça e se desenvolva realizando o processo de fotossíntese (ABICOM, s.d.).

De Paoli (2008) evidencia também que, embora um polímero seja por natureza biodegradável, que é o caso de muitos polímeros naturais, ele apenas degradará se o polímero ficar exposto a micro-organismos que produzam enzimas que o degradem, assim como o meio é favorável à proliferação desses micro-organismos.

Complementarmente, a Associação Brasileira de Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis (s.d., p. 11) indica que “a biodegradação dos plásticos compostáveis depende de três fatores: temperatura elevada, umidade e abundância de micróbios. [...] se todos os três critérios forem cumpridos simultaneamente”. Entende-se, desse modo, que temperaturas superiores à temperatura

ambiente e umidade sejam favoráveis à proliferação dos micro-organismos e, conseqüentemente, o aumento da biodegradação do polímero.

4 TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE “CASTING”

Segundo Miles (1975), o termo “casting” não tem correspondência em nossa língua quando se trata do termo empregado no cenário de polímeros, porém refere-se a um processo em que se deixa cair sobre uma chapa um polímero dissolvido ou fundido, onde haverá a formação de um material de espessura desejada apenas pelo resfriamento do polímero (no caso dele ter sido fundido) ou então, pela evaporação do solvente utilizado.

De acordo com Canevarolo Jr. (2002, p. 56) “a solubilização de um polímero é um processo físico reversível que não altera a estrutura química do polímero” e para que ela ocorra deve haver uma semelhança química estrutural entre soluto (polímero, neste caso) e o solvente.

Dessa forma, o polímero é solubilizado sob agitação e, posteriormente, vertido em uma placa onde haverá a evaporação do solvente, resultando em um filme polimérico. Ressalta-se que a agitação consiste em um processo que aumenta a interface dos componentes, assim como homogeneizar misturas e a temperatura de um sistema (MANO, DIAS & OLIVEIRA, 2004).

5 TAXA DE BIODEGRADAÇÃO – PERDA DE MASSA

Segundo Rosa & Pantano Filho (2003) a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) tem apresentado diferentes metodologias para quantificação da taxa de biodegradação de polímeros, que, por sua vez, mede o quanto de material foi degradado por micro-organismos em um determinado período de tempo.

Essa taxa pode variar de acordo com características inerentes ao material, como sua massa molar, suas ramificações, regularidade espacial, cristalinidade, etc., assim como o ambiente ao qual o polímero está submetido no processo de biodegradação (ASSIS, 2009 apud COFERRI, 2012).

De acordo com Rosa & Pantano Filho (2003) diferentes técnicas podem ser utilizadas para análise da taxa de biodegradação, como por exemplo:

- Exposição em ambiente compostado simuladamente;
- Determinação da biodegradabilidade aeróbica dos polímeros (Teste de Sturm);
- Determinação da degradação em ambiente marítimo simulado;
- Determinação da degradação por micro-organismos.

Conforme proposta apresentada, a metodologia utilizada neste trabalho foi a de simulação em solo compostado, cuja medição da taxa de variação de biodegradabilidade foi elaborada por meio da variação de massa das amostras de filme de PLLA e PEAD. A técnica resume-se em submeter as amostras em um solo com partes iguais de terra, areia e esterco de cavalo seco, baseadas na norma ASTM G160-98. Retirando-as do solo e aferindo a massa das amostras e enterrando-as em solo novamente, de forma periódica até a constatação de resultados.

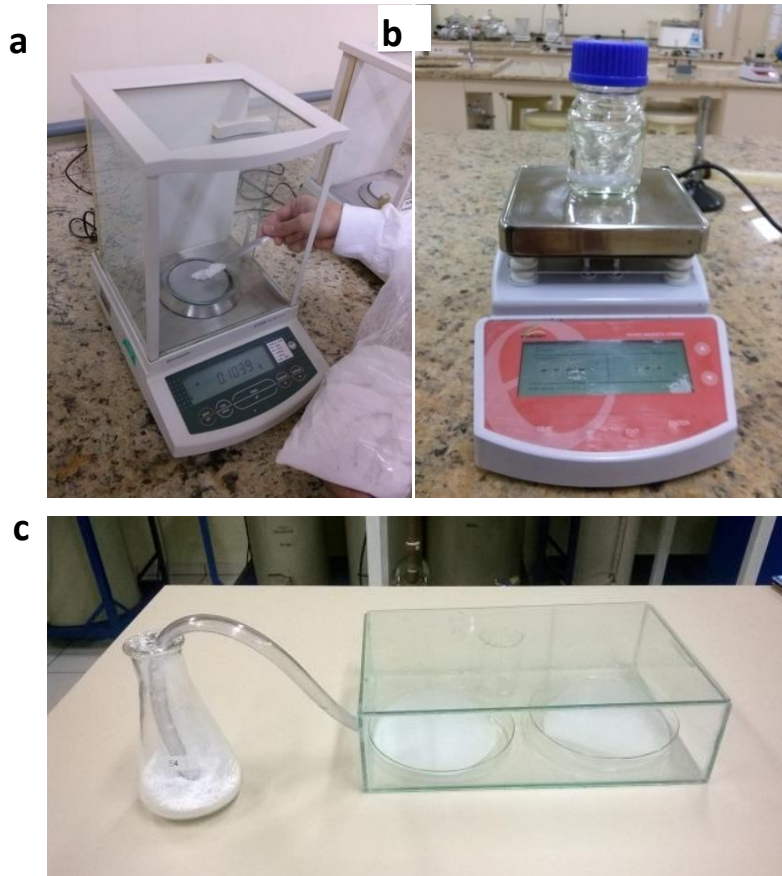
6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Preparou-se um filme de PLLA 5% em massa pela técnica de evaporação de solvente, dissolvendo-se 2,5g do polímero em 50 mL de clorofórmio. A solução foi deixada sob agitação magnética em vidro Duran durante 24 h. Após agitação, verteu-se a solução homogeneizada em uma placa de Petri, já acomodada dentro de uma cuba de vidro que foi fechada também com uma tampa de vidro. Tal procedimento está ilustrado na Figura 7.

A cuba de vidro continha em seu interior um béquero com 30 mL de clorofórmio e apenas um pequeno orifício de onde saía uma mangueira que levava até a um recipiente contendo carbonato de

cálcio. O béquer com clorofórmio teve como propósito saturar a atmosfera no interior da cuba e o carbonato de cálcio auxiliou na retenção do solvente evaporado.

Figura 7 - Etapas do processo de obtenção do filme de PLLA (a) Pesagem do PLLA e (b) Agitação da solução PLLA e clorofórmio (c) Evaporação do solvente e formação do filme em placas Petri dentro da cuba de vidro



Fonte: dos autores (2014)

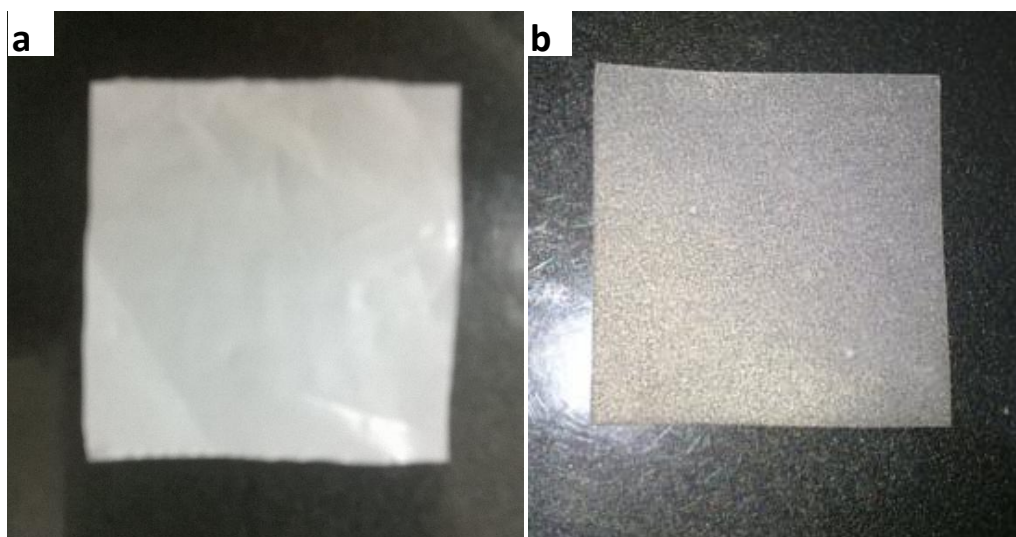
Figura 8 - Filme de PLLA obtido pela técnica de “casting”



Fonte: dos autores (2014)

Após uma semana, o filme formado (Figura 8) foi retirado da cuba e colocado no dessecador por quatro dias. Quando retirado do dessecador, extraíram-se três amostras de tamanhos iguais (3x3cm) para que fossem enterradas em solo. Também foram cortadas três amostras de tamanho 3x3cm de uma sacola plástica, que continha a indicação de ser produzida com PEAD. Todas as amostras, tanto as de PLLA quanto a de PEAD, foram pesadas em balança semianalítica.

Figura 9 - Amostras dos filmes poliméricos submetidos ao ensaio de degradação (a) PEAD e (b) PLLA



Fonte: dos autores (2014)

Concomitantemente a essa etapa de corte e pesagem das amostras, foi preparado o solo compostado, com partes iguais de terra, areia, esterco de cavalo e água. Parte do solo compostado foi colocado em um recipiente plástico onde foram enterradas três amostras de PLLA e, em outro recipiente plástico, enterraram-se as três amostras de PEAD (Figura 10). Depois de enterradas todas as amostras, os recipientes foram levados a uma estufa a 40° C.

Figura 10 - Amostras dos filmes poliméricos dispostas em solo compostado (a) PEAD e (b) PLLA



Fonte: dos autores (2014)

Após nove dias as amostras foram: 1) desenterradas, 2) lavadas, 3) colocadas em estufa a 50° C durante 2h30min, 4) no dessecador por 30 minutos e 5) pesadas em balança semianalítica. As etapas 3, 4 e 5 foram repetidas até que a massa das amostras se estabilizasse. Após estabilização das massas,

as amostras foram enterradas novamente no solo compostado. Todo procedimento (etapas 1-5) foi realizando uma vez por semana durante três semanas.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o término do período de acompanhamento das amostras, compilaram-se as massas de cada amostra em cada uma das pesagens. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos durante as três pesagens das amostras enterradas de PLLA e PEAD em seus respectivos solos.

Tabela 1 - Massas das amostras durante o período do experimento

Peso (g)	PLLA			PEAD		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Enterrado (19/05)	0,208	0,187	0,244	0,040	0,035	0,044
Primeira pesagem (28/05)	0,199	0,179	0,233	0,039	0,035	0,044
Segunda pesagem (04/06)	0,196	0,178	0,231	0,039	0,035	0,044
Terceira pesagem (11/06)	0,195	0,176	0,229	0,039	0,035	0,044

Fonte: os autores (2014)

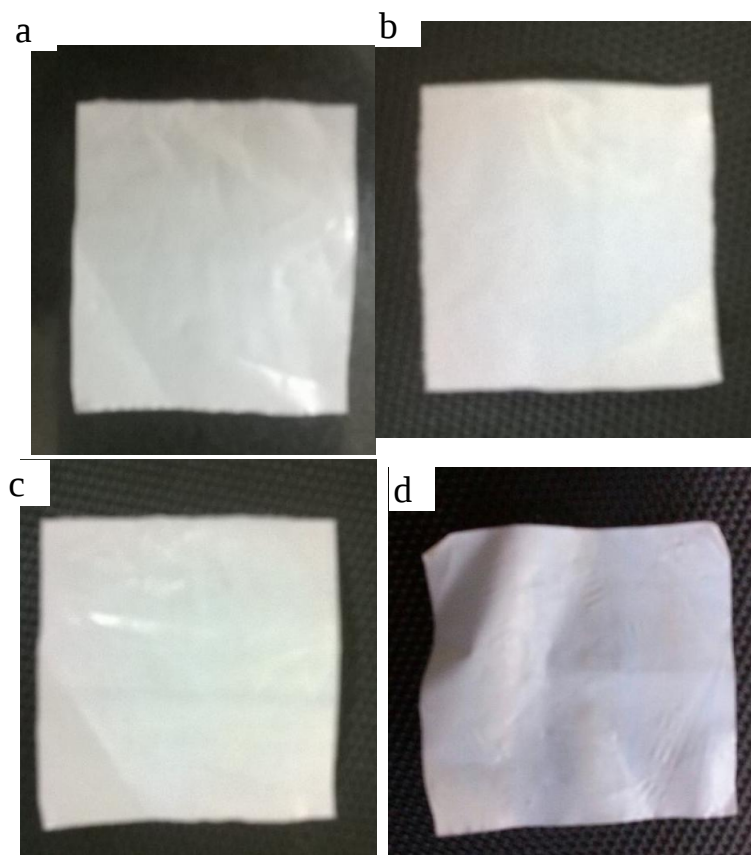
Na primeira pesagem, as amostras de PLLA apresentaram, em média, 4,37% de perda de massa, na segunda pesagem apresentaram, em média, 0,93% de perda de massa e, na terceira pesagem, apresentaram 0,79% de perda de massa. No período total, o PLLA apresentou uma taxa média de degradação 6,09%.

Por outro lado, conforme a Tabela 1, o PEAD apresentou uma variação mínima em sua massa, inclusive, duas das amostras desse polímero não apresentaram nenhuma modificação. Teoricamente, nessa única amostra em que houve alteração da massa, a variação foi de 2,5%, porém, devido ao motivo das demais amostras desse polímero não terem variado, atribui-se, possivelmente, essa variação a um erro amostral.

Dessa forma, tendo em vista os dois tipos de polímeros enterrados em solo compostado foi possível observar que, nas três amostras de PLLA houve maiores variações nas suas massas, enquanto as de PEAD permaneceram praticamente intactas (exceto amostra 1, cuja variação foi de 0,001g).

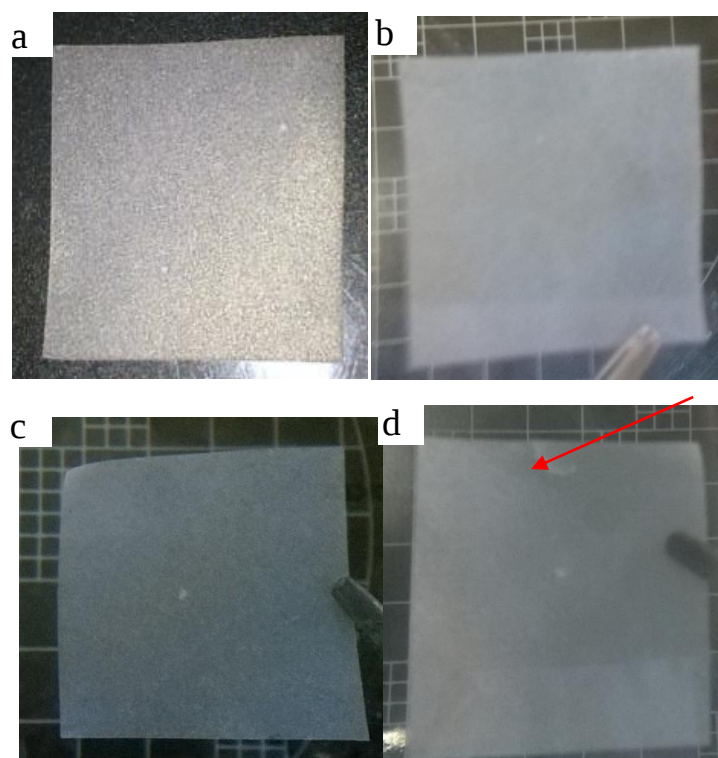
Ressalta-se, também, que, o filme de PLLA, antes de ser enterrado, apresentava uma característica flexível, mas, na última pesagem realizada, as amostras estavam menos flexíveis e “mais perceptíveis ao tato”. Na figura 12d, é possível notar, por exemplo, uma pequena rachadura na amostra de PLLA após 23 dias enterrada.

Figura 11 - Amostras de PEAD: (a) Antes do ensaio (b) após 9 dias (c) após 16 dias (d) após 23 dias



Fonte: os autores (2014)

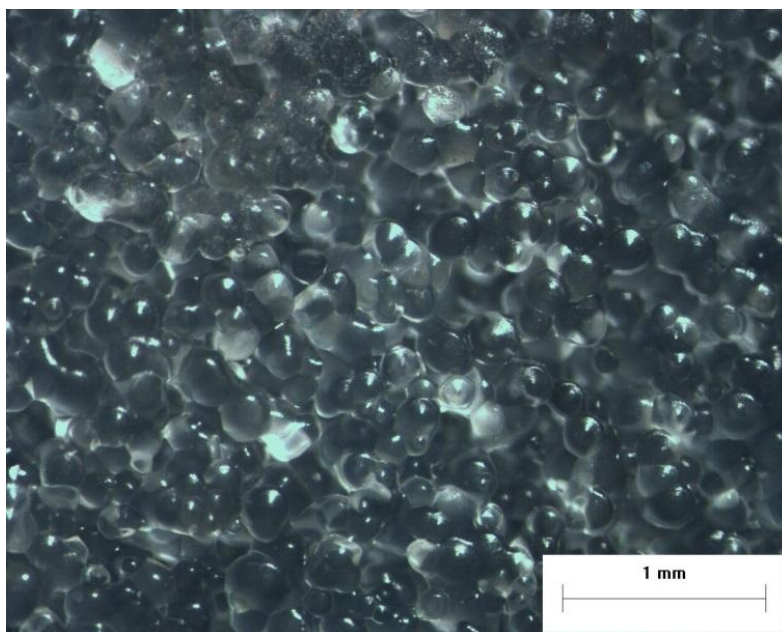
Figura 12 - Amostras de PLLA: (a) antes do ensaio (b) após 9 dias (c) após 16 dias (d) após 23 dias



Fonte: os autores (2014)

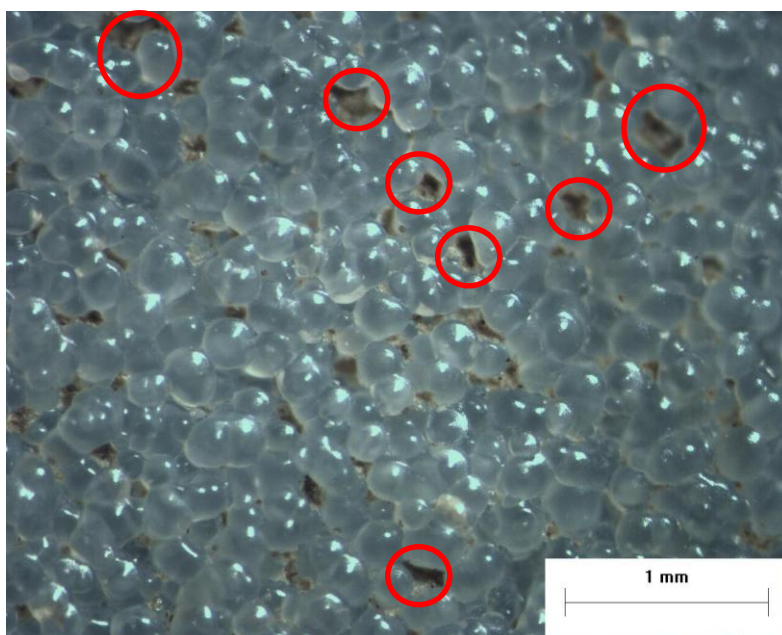
Constata-se, também, que, com o passar do tempo, tornou-se mais difícil fazer a limpeza das amostras de PLLA, possivelmente porque elas tornaram-se mais porosas. Conforme estereoscopia realizada com amostra de PLLA antes de enterrar e após o período experimental (figuras 13 e 14, respectivamente), nota-se um aumento de “pontos” escuros na estrutura do polímero, podendo ser a porosidade aumentada devido à degradação, ou partículas do solo alocadas em tais cavidades.

Figura 13 - Fotografia da amostra de PLLA antes de ser enterrada em solo compostado (aumento de 50x)



Fonte: os autores (2014)

Figura 14 - Fotografia da amostra de PLLA após a terceira pesagem (aumento de 50x)



Fonte: os autores (2014)

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados, a partir da parte experimental deste trabalho, responderam à problemática exposta inicialmente. De modo geral, as variações de massa do PLLA e do PEAD confirmam a propriedade de biodegradação do PLLA, uma vez que, em um curto período de tempo, houve variações na massa e, também, alterações visíveis a olho nu na estrutura do polímero.

De acordo com a bibliografia pesquisada, esperava-se que o PLLA apresentasse uma taxa de degradação superior ao PEAD, principalmente pelo fato do PLLA ser um poliéster alifático e obtido por policondensação, tornando-o facilmente hidrolisável, uma vez que a hidrólise é a reação inversa da condensação e suscetível à quebra de suas ligações, enquanto o PEAD apresenta-se como um polímero hidrofóbico o que inibe a hidrólise tornando-o mais resistente à degradação.

Constatou-se, também, que o PLLA teve uma variação percentual grande na primeira pesagem em relação à massa inicial, porém essa variação diminuiu nas pesagens que se seguiram. Pela impossibilidade de acompanhar a variação das massas por maior período, não se pode dizer se há uma tendência dessa perda de massa se estabilizar com o tempo até a total degradação do polímero.

Conforme consta no referencial teórico, o PLLA é produzido a partir do ácido láctico. O filme desse polímero, enterrado em solo compostado, possivelmente começou a sofrer a degradação, desencadeada pela hidrólise (fase abiótica), tornando-se novamente ácido láctico, servindo de fonte energética para os micro-organismos presentes (fase biótica), que, por sua vez, transformaram o ácido láctico em água e dióxido de carbono.

Ressalta-se, aqui, que, embora o PLLA se apresente como um polímero biodegradável, é necessário que esses materiais ditos biodegradáveis sejam destinados a lugares próprios que favoreçam a sua biodegradação (CANTO, 2001). Por fim, destaca-se a grande contribuição que a difusão na produção e desenvolvimento de polímeros, com as características do PLLA (biodegradável e bioabsorvível), pode trazer para a nossa sociedade, tanto no aspecto ambiental, que foi abordado neste trabalho, como também na área médica, utilizando-o como biomaterial.

REFERÊNCIAS

ABICOM. Associação Brasileira de Polímeros Biodegradáveis e Compostáveis. **Polímeros biodegradáveis e compostáveis**. Disponível em: <http://abicomweb.org.br/imagens/biblioteca/pdf_14fab2310b427_Position_Paper_ABICOM.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2014.

AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007.

ASTM. **ASTM G160 – 98**. Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial. Disponível em: <<http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/G160-98.htm>>. Acesso em: 10 abr. 2014.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. R. Avaliação da Biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blends. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 1, 43-47, 2007. Disponível em: <<http://www.sbvacu.org.br/rbav/index.php/rbav/article/viewFile/15/11>>. Acesso em: 10 jul. 2014

BASTIOLI, Catia (ed.). **Biodegradable Polymers**. UK: Rapra Technology, 2005.

BERTOLINI, Andréa C. (ed.) **Biopolymers Technology**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2007.

BORSCHIVER, Suzana; ALMEIDA, Luiz F. M.; ROITMAN, Tamar. Monitoramento tecnológico e mercadológico de biopolímeros. **Revista Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 256-261, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282008000300012&lng=pt&nrm=iso&tlng=PT>. Acesso em: 20 maio 2014.

BRYDSON, John. **Plastics Materials**. 7. ed. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, 1999.

CANEVAROLO JR., Sebastião Vicente. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002.

CANGEMI, José Marcelo; SANTOS, Antonia Marli dos; CLARO NETO, Salvador. Biodegradação: uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes dos resíduos plásticos. **Química Nova na Escola**, n. 22, p. 17-21, nov. 2005 Disponível em: <<http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarTema.php?idTema=26>>. Acesso em: 17 abr. 2014.

CANTO, Eduardo Leite do. **Plástico: Bem supérfluo ou mal necessário?** 8. ed. São Paulo: Moderna, 2001.

COFERRI, Amanda Grando. **Estudo da influência da PCL-t 300 na biodegradação de poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) a partir do teste de Sturm e em solo compostado**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – UNISOCIESC, Joinville, SC, 2012.

DE PAOLI, Marco-Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2008.

ECYCLE. **PLA o plástico compostável**. Disponível em: <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/37/738-pla-o-plastico-compostavel.html>>. Acesso em: 17 maio 2014.

ELIAS, Hans-Georg. **An introduction plastics**. Weinheim, Alemanha: VCH, 1993.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Rev. Quím. Nova**. v. 29, n. 4. São Paulo, Jul/Ago., 2006. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422006000400031&script=sci_arttext>. Acesso em: 10 jul. 2014

GABRIEL, Lester H. **History and physical chemistry of HDPE**. Ohio, USA: Ohio University, 1998.

GARLOTTA, Donald. A literature review of poly (lactic acid). **Journal of Polymers and the Environment**. v. 9, n. 2, abr. 2001.

JAHNO, Vanusca Dalosto. **Síntese e caracterização do poli (L – ácido láctico) para uso como biomaterial**. 2005, 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/6945?locale=pt_BR>. Acesso em: 17 maio 2014.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**. 2 ed. São Paulo: Blücher, 1999.

_____; DIAS, Marcos Lopes; OLIVEIRA, Clara Marize Firemand. **Química experimental de polímeros**. São Paulo: Blücher, 2004.

MILES, Derek Cyril. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo: Polígono, 1975.

MOURA, Lucas Alves. **Utilização de membranas de poli (L-ácido láctico) em regeneração tecidual guiada para periodontia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2007.

ROSA, Derval dos Santos; PANTANO FILHO, Rubens. **Biodegradação**: um ensaio com polímeros. São Paulo: Maora, 2003.

COMPARATIVE STUDY BETWEEN POLY (L-LACTIC ACID) (PLLA) AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE) DEGRADATION IN COMPOSTED SOIL

Abstract: *This work was developed at Centro Universitário Tupy (UNISOCIESC), Campus Boa Vista Joinville, in the course of Chemical Engineering, for the discipline of Integrated Project I. The goal of this work was to do a comparative study between high density polyethylene (HDPE) and poly (L-lactic acid) (PLLA) to determine which one presents higher degradation, both being buried in standard composted soil. To achieve this goal, at first, a PLLA film through solvent evaporation technique "casting" was produced, with a concentration of PLLA (5%) and three PLLA samples were buried into a compost soil, as well as three samples from a HDPE plastic bag. During twenty-three days, the samples were removed from the soil once a week to measure their weight. According the weights of PLLA and HDPE samples it was determined that the PLLA has a higher degradation rate than HDPE. Between triplicate samples, it was found that the PLLA lost on average 6.09% of mass in the period.*

Keywords: *High-density polyethylene; Poly (lactic acid); degradation.*