

Compósitos biodegradáveis de polihidroxitirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação

José Cláudio Caraschi^{1*}, Uirá Manzolli Ramos² e Alcides Lopes Leão²

¹Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil.

²Departamento de Recursos Naturais, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Fazenda Experimental Lageado, C. P. 237, 18603-970, Botucatu, São Paulo, Brasil. *Autor para correspondência. Rua Milton Méris Jaqueta, 24, Vila Carmelo, 18609-710, Botucatu, São Paulo, Brasil. e-mail: caraschi@fca.unesp.br

RESUMO. O objetivo deste trabalho foi preparar e avaliar compósitos poliméricos mais compatíveis com o ambiente, ou seja, a obtenção de materiais que sejam biodegradáveis e que apresentem uma maior velocidade de degradação no ambiente. Os compósitos foram preparados a partir do plástico biodegradável polihidroxitirato (PHB) com e sem reforço de farinha de madeira, um resíduo agroindustrial, nas proporções de 10% a 40% em massa, pelo processo de extrusão e moldagem por injeção. As amostras foram avaliadas quanto à estabilidade dimensional, à absorção de água, à resistência química e à degradação natural em cinco diferentes situações ambientais, por diversos períodos de tempo. Os resultados obtidos indicaram que todas as amostras sofreram degradações evidenciadas pela perda de massa e pela descoloração em todas as situações avaliadas, e que a utilização de farinha de madeira resultou em materiais com menor resistência química e maiores taxa de absorção de umidade e velocidade de degradação no ambiente.

Palavras-chave: compósitos, PHB, farinha de madeira, biodegradação, absorção de umidade, resistência química.

ABSTRACT. The biodegradable composites of Polyhydroxybutyrate (phb) reinforced by wood flour: properties and degradation. Composites made of Polyhydroxybutyrate (PHB) and wood flour were prepared and evaluated by this study to obtain biodegradable and greater environmental degradation materials. PHB is a thermoplastic polyester completely biodegradable produced by bacteria. Composites prepared by PHB and the wood flour in ratios of 10 to 40% of mass, prepared by extrusion and injection molding technique, were evaluated regarding the water absorption, dimensional stability and behaviour toward some chemical reagents. The results showed that the wood flour could be used as an excellent reinforcing material for some specific composite application, mainly in biodegradable products. And they are also able to satisfy both the economical and ecological interests.

Key words: composites, PHB, wood flour, biodegradation, water absorption, chemical resistance.

Introdução

Recentemente, muitos esforços visando preservar o ecossistema têm levado à recente busca de encontrar novos materiais poliméricos que possam substituir parcialmente os materiais sintéticos, como os plásticos sintéticos ou convencionais que são diariamente descartados, pós-consumo, como lixo plástico, prejudicando cada vez mais o ambiente, principalmente as embalagens plásticas, cujo descarte é muito rápido quando comparado a outros produtos. Com o crescente uso desses materiais, tem-se um agravamento dos problemas ambientais, prejudicando, inclusive, o tempo de vida útil dos

locais de destino do lixo, como os aterros sanitários, visto que esses plásticos demoram, em média, cem anos ou mais (dependendo das circunstâncias a que eles são submetidos) para se decomporem totalmente (Huang *et al.*, 1990; Lee, 1996), causando, assim, um acúmulo de lixo que resultará em problemas ambientais à sociedade.

Para contornar esses problemas, estão sendo estudadas novas alternativas, como a substituição parcial dos plásticos convencionais por plásticos biodegradáveis, já que a maioria dos plásticos existentes é degradada lentamente no ambiente e normalmente não é degradável por microorganismos, ao contrário do plástico

biodegradável que, quando submetido a diversos tipos de microorganismos, sofre degradação pela ação de ocorrência natural rapidamente, sem agredir o ambiente (Huang *et al.*, 1990; Raghavan, 1995; Lee, 1996). Segundo estabelecido pela Norma ASTM D 883, polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos de ocorrência natural (Filho *et al.*, 2001). Portanto biodegradação (Huang *et al.*, 1990; Silva, 2000) é o processo de decomposição do polímero ou de qualquer que seja o material, pela ação de microorganismos como bactérias, fungos ou algas, que, em ambientes aeróbicos, degradam os polímeros a dióxido de carbono e água, e que, em ambientes anaeróbicos, produzem dióxido de carbono e metano, além de outros produtos naturais gerados pelos microorganismos.

Dentre os plásticos biodegradáveis, destaca-se o polihidroxibutirato (PHB), que é um polímero natural do tipo poliéster obtido por meio de bactéria que, super alimentada com açúcar ou com outra fonte de carbono, armazena energia na forma de poliéster (Huang *et al.*, 1990; Braunegg, 1998; Rehm e Steinbüchel, 1998). O PHB pode ser processado como um termoplástico convencional por diversas técnicas para ser utilizado nas mais diversas aplicações, como embalagens, recipientes e materiais descartáveis, com propriedades mecânicas similares às dos plásticos convencionais (Caraschi e Leão, 1999, 2000, 2001; Gatenholm *et al.*, 1992; Gatenholm e Mathiasson, 1994) e com a adicional propriedade de serem complemente biodegradáveis (Huang *et al.*, 1990; Braunegg, 1998; Filho *et al.*, 2001).

O PHB também apresenta uma boa resistência ao vapor da água e à umidade, além de ser estável sob circunstâncias de armazenamento normais e durante o seu uso, podendo durar mais de quatro anos em prateleiras e armários. Mas, quando depositado em ambientes ricos em bactérias, como aterros sanitários, sofre biodegradação, transformando-se em gás carbônico e água, sem a geração de resíduos tóxicos. A sua decomposição por meios biológicos vai depender de um número de fatores tais como a atividade microbial do ambiente e da área de superfície exposta. Outros fatores são também importantes, como a temperatura (de 20 a 60°C), pH (de 5 a 8), peso molecular e cristalinidade do material, presença de oxigênio, umidade e nutrientes minerais (Huang *et al.*, 1990).

Neste trabalho, procurou-se preparar compósitos de PHB reforçado com fibra lignocelulósica, a farinha de madeira, um resíduo agroindustrial

biodegradável, abundante, não tóxico e proveniente de fontes renováveis, como as madeiras de reflorestamentos (pinus e eucaliptos), com o intuito de aproveitar o resíduo agroindustrial, reduzir o custo do produto final e aumentar a velocidade de degradação do material no ambiente. A farinha de madeira, a celulose, o amido e outras fibras naturais vêm sendo amplamente empregados como reforço ou carga em compósitos à base de plástico biodegradável (Caraschi e Leão, 1999, 2000, 2001; Caraschi e Leão, 1999; Gatenholm *et al.*, 1992; Gatenholm e Mathiasson, 1994; Koller e Owen, 1996; Focher *et al.*, 1998; Popa e Breaban, 1995) e de outros plásticos sintéticos (Bledzki e Gassan, 1999; Bledzki *et al.*, 1998; Leão *et al.*; 2000) com o intuito de melhorar as propriedades físicas e mecânicas dos mesmos, bem como modificar a aparência superficial e para a redução de custos do produto final, além de um maior aproveitamento desses resíduos agroindustriais, evitando o impacto ambiental.

O objetivo deste trabalho é preparar e avaliar o PHB e os compósitos de PHB/madeira quanto à absorção de umidade, à resistência química e à degradação natural em diferentes situações ambientais em que o mesmo poderá ser submetido usualmente após sua utilização. Com os resultados obtidos, esta pesquisa pretende contribuir com subsídios para as entidades que se preocupam com o assunto em questão.

Material e métodos

Os compósitos biodegradáveis foram preparados a partir da mistura dos seguintes materiais:

- plástico biodegradável polihidroxibutirato (PHB), sintetizado por microorganismos a partir do açúcar da cana-de-açúcar, com aproximadamente 99,5% de pureza e 0,25% de cinzas. Esse bioplástico foi desenvolvido e fornecido pela Copersucar de Piracicaba, Estado de São Paulo;
- farinha de madeira (madeira), da variedade *Pinus elliotti*, constituída por 50,1% de celulose, 30,3% de lignina, 9,7% de hemiceluloses e 10,0% de outros compostos, com densidade aparente de 0,374 kg/m³ e diâmetro médio de 0,250 mm (malha 60), fornecida pela Pinhopó - Moagem de Madeiras Ltda de Ponta Grossa, Estado do Paraná.

O PHB e a madeira (ambos previamente secos) foram pré-misturados, manualmente, nas proporções de 10 a 40% de madeira em massa, até que a mistura apresentasse, visualmente, o máximo

de homogeneidade. Em seguida, as misturas foram extrudadas numa extrusora de dupla-rosca, modelo ZSK-25 da Werner & Pfleiderer, com uma razão L/D de 25, a 110 rpm, com perfil de temperatura ao longo do barril de 165/170/170/170/170/170°C, nas respectivas zonas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 (zona de exaustão).

Os compósitos extrudados foram posteriormente injetados numa injetora Sandretto 65micro, a uma temperatura de injeção de 160°C, para moldagem de corpos-de-prova no formato de “gravatas”, para ensaios de tração segundo a norma ASTM D 638-90 (1990). Para os ensaios de caracterização, todos os corpos-de-prova injetados foram acondicionados à temperatura de 25°C e umidade relativa de 50% por um período de 48 horas.

Foram realizados ensaios de absorção de umidade, estabilidade dimensional, resistência química e degradação natural em diferentes situações ambientais. O ensaio de absorção de umidade foi realizado de acordo com a Norma ASTM D 570 (1990). Determinou-se a absorção de água por imersão por 24 horas e imersão longa até a saturação. Para esses ensaios, as amostras pré-secas foram submetidas às seguintes condições: imersão durante 24 horas e imersão até a saturação por várias semanas. Neste teste, determina-se o total de água absorvida até a saturação da amostra. As pesagens foram feitas após o término de cada semana até que a diferença de aumento de massa (em relação à pesagem anterior) fosse menor que 1%.

As propriedades de resistência química das amostras frente ao ataque de agentes químicos, como soluções aquosas de ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de sódio (NaCl), detergente líquido neutro (pH 7,0-7,5) e solventes como água destilada (H₂O), acetona (CH₃COCH₃), etanol (CH₃CH₂OH), ácido acético glacial (CH₃COOH) e água oxigenada 20 volume (H₂O₂), foram testadas para determinação da degradação química quanto à perda de massa (deterioração) e descoloração. Para esses propósitos, as amostras foram imersas separadamente nos solventes e nas soluções aquosas de diferentes concentrações previamente preparadas, por 24 horas à temperatura de 25°C, usando uma razão de 1:100 (m/v).

O teste de degradação natural dos compósitos foi realizado em cinco situações de ambientes nos quais as amostras foram dispostas da seguinte maneira: imersas em água limpa (pH 6,50); imersas em águas corrente do Córrego Lavapés (da cidade de Botucatu, que recebe diariamente o esgoto industrial e doméstico do município); enterradas em solo argiloso (pH 5,90); enterradas em solo de aterro

sanitário (pH 6,01) e dispostas ao ar livre sobre o solo argiloso, sofrendo as influências ambientais do tipo contato com microorganismos (biodegradação), luminosidade (fotodegradação), temperatura, chuva, radiação solar, umidade, etc. Esses materiais foram avaliados durante 180 dias.

A estabilidade dimensional foi determinada pela variação das medidas das dimensões dos corpos-de-prova antes e após os testes. As amostras também foram testadas em um forno a 100°C, com circulação de ar, por um período de 24 horas e imersas em água a temperatura ambiente por 24 horas.

Resultados e discussão

Os resultados dos ensaios de absorção de umidade em função do teor de madeira nos compósitos são apresentados na Tabela 1. A absorção de umidade dos materiais é uma importante característica que determina a aplicação final de uso dos mesmos, já que pode levar a uma diminuição em algumas das propriedades do material.

Tabela 1. Resultados acumulativos do ensaio de absorção de umidade das amostras, perda de massa (Δm) e seus respectivos valores, em parênteses, do desvio padrão em %

PHB/Madeira (%)	Absorção de umidade (%)				
	0	10	20	30	40
24 h	0,14 (0,01)	0,28 (0,02)	0,50 (0,03)	0,84 (0,02)	1,70 (0,31)
1ª semana	0,41 (0,03)	0,88 (0,13)	1,73 (0,06)	2,96 (0,18)	5,57 (0,39)
2ª semana	0,49 (0,04)	1,13 (0,14)	2,20 (0,06)	3,96 (0,31)	7,34 (0,08)
3ª semana	0,54 (0,05)	1,20 (0,14)	2,58 (0,08)	4,85 (0,36)	9,45 (0,05)
4ª semana	0,59 (0,04)	1,31 (0,12)	2,88 (0,11)	5,47 (0,45)	11,26 (0,15)
5ª semana	0,62 (0,05)	1,41 (0,14)	3,14 (0,13)	6,24 (0,49)	12,20 (0,01)
6ª semana	0,65 (0,05)	1,49 (0,13)	3,37 (0,13)	6,79 (0,53)	12,44 (0,02)
7ª semana	0,68 (0,05)	1,58 (0,13)	3,64 (0,15)	7,37 (0,55)	12,68 (0,11)
8ª semana	0,71 (0,07)	1,62 (0,12)	3,80 (0,17)	7,73 (0,57)	12,91 (0,67)
10ª semana	0,74 (0,07)	1,73 (0,14)	4,10 (0,17)	8,39 (0,51)	13,56 (0,79)
Δm^*	0,02 (0,02)	0,12 (0,10)	0,01 (0,02)	0,98 (0,09)	1,730 (0,03)

* Δm = perda de massa após 10 semanas imersos em água

Analisando os resultados do ensaio de absorção de umidade por imersão durante 24 horas, pôde-se verificar que as amostras absorvem muito pouca umidade, com exceção dos compósitos com 30 e 40% de farinha de madeira.

Quanto à imersão até a saturação, observou-se que o PHB praticamente não absorve água (< 0,8%), enquanto os compósitos absorvem umidade em torno de 1,7 a 14% após 10 semanas, resultado esse que indica, como esperado, que os materiais lignocelulósicos contribuem de modo significativo no processo de absorção de água; isto é devido à madeira ser um material lignocelulósico com propriedade hidrofílica, constituído principalmente por polissacarídeos (celulose e hemicelulose) e lignina, que tendem a absorver umidade em torno de 6 a 14%. Além do mais, os materiais

lignocelulósicos mudam as suas dimensões com o conteúdo de umidade porque a parede celular desses materiais contém grupos hidroxila e outros grupos que contém oxigênio, grupos esses que interagem com a água por meio de ligações de hidrogênio. As hemiceluloses são os principais responsáveis pela absorção da umidade, além da fração de celulose amorfa, lignina e da superfície da celulose cristalina que também contribuem para a absorção de umidade. Desse modo, pode-se esperar que as propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com madeira sejam afetadas quando o compósito for exposto a um ambiente com alta umidade.

Em relação aos testes de estabilidade dimensional, observou-se que as amostras submetidas ao forno a 100°C e imersas em água à temperatura ambiente, por 24 horas, apresentaram boa estabilidade dimensional, já quando imersas em água após 10 semanas (ensaio de absorção de umidade), elas apresentaram, em geral, um aumento de volume em torno de 5%, com exceção do PHB puro, no qual o aumento de volume foi desprezível. Já as amostras de PHB/Madeira 30 e 40% apresentaram rachaduras a partir da sexta semana de imersão e perda de massa (Δm) considerável após 10 semanas, o que indica uma baixa estabilidade com relação às demais amostras.

Os resultados obtidos quanto às propriedades de resistência química dos materiais frente aos solventes e às soluções aquosas de diferentes concentrações são apresentados na Tabela 2. As propriedades de resistência química dos polímeros abrangem a degradação causada por agentes químicos, como solventes, soluções ácidas e básicas. Isso inclui um dos aspectos da avaliação da durabilidade em serviço em ambientes quimicamente agressivos.

Tabela 2. Resistência química do PHB e dos compósitos de PHB/Madeira ao ataque de agentes químicos e seus respectivos valores, em parênteses, do desvio padrão

Agentes Químicos	Perda de Massa (%)				
	PHB/Madeira (%)				
	0	10	20	30	40
H ₂ O	0	0	0	0	0
H ₂ O ₂ 20V	0	0,82 (0,09)	1,55 (0,10)	2,22 (0,12)	2,55 (0,10)
Acetona	0	0,86 (0,02)	1,62 (0,01)	---	3,24 (0,03)
Etanol 95%	0	0,68 (0,01)	1,01 (0,03)	1,65 (0,01)	2,55 (0,01)
Ác. acético glacial	0	0,96 (0,01)	1,65 (0,02)	1,99 (0,02)	2,81 (0,02)
NaCl 10%	0	0	0	0	0
H ₂ SO ₄ 10%	0	0,91 (0,07)	1,88 (0,19)	2,66 (0,04)	3,73 (0,64)
H ₂ SO ₄ 50%	0,48 (0,01)	1,84 (0,03)	5,01 (0,60)	7,21 (0,50)	12,0 (0,06)
HCl 10%	0	0,81 (0,16)	1,56 (0,02)	2,35 (0,01)	3,13 (0,01)
NaOH 1%	0	0,17 (0,10)	0,46 (0,01)	1,05 (0,05)	2,41 (0,10)
NaOH 5%	0	4,53 (0,05)	9,95 (0,10)	41,6 (0,50)	68,4 (0,70)
NaOH 10%	0,02 (0,01)	7,38 (0,07)	10,7 (0,81)	49,7 (1,10)	70,2 (3,50)
NaOH 50%	0,43 (0,01)	1,36 (0,02)	2,37 (0,03)	2,89 (0,02)	2,88 (0,04)
Detergente neutro	0	0,86 (0,02)	1,20 (0,03)	1,62 (0,05)	2,28 (0,03)

Os resultados indicaram que o PHB é altamente estável e resistente, ou seja, resistiu a quase todos os agentes químicos testados, com exceção do H₂SO₄ 50% e do NaOH 50%, situação em que apresentou uma deterioração superficial quanto ao aspecto visual (descoloração) e com perda de massa menor que 0,50%, valor esse considerado desprezível (Agnelli, 1997).

Em relação aos compósitos de PHB/Madeira, verificou-se que eles também apresentaram boa estabilidade dimensional e resistência aos agentes químicos, com exceção das soluções ácidas e alcalinas, principalmente em NaOH 5 e 10%. Nota-se, em geral, que tanto o PHB quanto os compósitos degradam de forma mais significativa em meio alcalino. Isso ocorre devido ao aumento da taxa de degradação hidrolítica do PHB, ocasionada pelo meio alcalino, sendo tal fenômeno conhecido como hidrólise por base ou saponificação.

Quanto à degradação natural dos compósitos realizada em cinco situações de ambiente, nos quais as amostras foram dispostas aleatoriamente com o intuito de avaliar o grau de degradação desses materiais no ambiente, avaliou-se a degradação por perda de massa (deterioração), por mudança de cor (fotodegradação e fotoxidação) e pelo aspecto estrutural. Em geral, verificou-se que tanto o PHB puro como os compósitos apresentaram degradação evidenciada pela mudança de cor e pela perda de massa. Os resultados obtidos em função do ambiente são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Resultados da degradação dos compósitos de PHB/Madeira em água tratada e seus respectivos valores, em parênteses, do desvio padrão em porcentagem

PHB/ Madeira (%)	Dias							
	30	60	90	120	150	180	240	300
0	0,14 (0,04)	0,18 (0,03)	0,55 (0,03)	0,67 (0,01)	0,73 (0,03)	0,75 (0,003)	0,82 (0,02)	0,86 (0,01)
10	0,24 (0,07)	0,40 (0,05)	1,39 (0,06)	1,54 (0,08)	1,63 (0,07)	1,84 (0,09)	2,12 (0,02)	2,29 (0,08)
20	0,26 (0,13)	0,73 (0,09)	2,36 (0,11)	2,59 (0,10)	2,91 (0,15)	3,14 (0,13)	3,54 (0,16)	3,84 (0,19)
30	0,80 (0,12)	1,91 (0,35)	3,06 (0,10)	3,53 (0,25)	3,73 (0,21)	3,98 (0,16)	4,33 (0,13)	4,58 (0,21)
40	2,18 (0,18)	4,24 (0,39)	4,65 (0,28)	5,08 (0,25)	5,26 (0,37)	5,59 (0,40)	5,99 (0,49)	6,28 (0,46)

Na Tabela 3, são mostrados os resultados de degradação dos materiais, em água tratada (pH 6,50), durante 300 dias (10 meses). Pôde-se observar que o PHB apresentou uma degradação < 1,0%, ou seja, praticamente desprezível. Já os compósitos apresentaram degradação na faixa de 2,3-6,3% com

rachaduras e alterações na coloração, com exceção do PHB/Madeira-10%.

Na Tabela 4, são apresentados os resultados de degradação nas demais situações ambientais. Dentre todas as situações em que as amostras foram avaliadas, verificou-se uma maior degradação na situação em que as amostras foram imersas nas águas corrente do Córrego Lavapés, principalmente as amostras de PHB/Madeira a 30 e 40%. Já o PHB puro foi o que sofreu menor degradação, cerca de 12,6% de perda de massa em 150 dias. Isso se deve a esse meio ser o mais rico em microorganismos, já que essas águas recebem o esgoto municipal.

Tabela 4. Resultados da degradação do PHB e dos compósitos de PHB/Madeira no ambiente e seus respectivos valores, em parênteses, do desvio padrão

Amostras	Período (dias)	Perda de massa (%)			
		Solo Argiloso	Aterro Sanitário	Águas do Córrego	Sobre o solo ao ar livre
PHB	30	0,72 (0,09)	0,18 (0,03)	3,35 (0,57)	0,30 (0,01)
	90	1,14 (0,12)	0,76 (0,05)	7,70 (0,68)	0,62 (0,04)
	120	1,22 (0,13)	0,95 (0,03)	---	0,69 (0,04)
	150	1,47 (0,16)	1,03 (0,04)	12,58 (0,74)	0,74 (0,06)
	180	1,61 (0,19)	1,12 (0,04)	---	0,76 (0,07)
PHB/Madeira 10%	30	0,95 (0,18)	0,64 (0,27)	3,18 (0,84)	0,50 (0,16)
	90	2,30 (0,22)	2,09 (0,09)	9,85 (1,40)	1,29 (0,16)
	120	2,53 (0,29)	2,35 (0,95)	---	1,40 (0,17)
	150	2,87 (0,39)	2,60 (0,42)	17,3 (1,38)	1,44 (0,17)
	180	3,76 (0,75)	3,01 (0,56)	---	1,46 (0,16)
PHB/Madeira 20%	30	0,98 (0,12)	1,58 (0,18)	5,29 (0,90)	0,95 (0,06)
	90	2,79 (0,10)	3,65 (0,10)	16,48 (0,80)	2,42 (0,07)
	120	3,29 (0,26)	5,02 (0,14)	---	2,61 (0,06)
	150	4,21 (0,18)	5,81 (0,20)	32,43 (3,69)	2,73 (0,13)
	180	5,38 (0,39)	7,04 (0,77)	---	2,89 (0,12)
PHB/Madeira 30%	30	2,16 (0,60)	3,45 (0,04)	6,25 (1,03)	1,16 (0,31)
	90	3,77 (0,40)	4,95 (0,15)	20,26 (1,30)	2,81 (0,34)
	120	5,02 (0,25)	6,53 (0,14)	---	3,03 (0,45)
	150	5,63 (0,12)	7,71 (0,07)	43,05 (5,07)	3,36 (0,65)
	180	7,11 (0,33)	8,62 (0,42)	---	3,64 (0,77)
PHB/Madeira 40%	30	4,00 (0,87)	6,66 (0,65)	8,02 (0,90)	1,93 (0,21)
	90	5,51 (0,09)	6,30 (0,50)	26,45 (1,90)	4,02 (0,16)
	120	7,53 (1,42)	7,92 (0,52)	---	4,33 (0,13)
	150	8,88 (1,02)	9,14 (0,40)	48,54 (5,00)	4,67 (0,09)
	180	10,66 (1,51)	10,30 (0,74)	---	5,12 (0,06)

Ao ar livre sobre o solo, as amostras sofreram menor perda de massa (baixa biodegradação) comparadas às outras situações; mas, por outro lado, foi a situação em que elas sofreram maior mudança de cor (fotodegradação) e deformações na sua estrutura, com mudanças nas suas dimensões. Trabalho realizado por Santos *et al.* (2001) mostrou também que o envelhecimento artificial em Weather-Ometer, segundo a norma ASTM D-2565, em que as amostras de PHB e de PCL sofreram irradiação UV-B, não causou degradação química significativa na estrutura do PHB capaz de aumentar a biodegradação em compostagem de solo, exceto quando esses foram expostos a 425 horas de

envelhecimento em compostagem de solo de pH 11,0.

Enterrados em solos argilosos (pH 5,90) e de aterro sanitário (pH 6,01), o PHB e seus compósitos apresentaram uma boa capacidade de degradação em ambos os solos, ou seja, sofrem maior taxa de biodegradação do que sobre o solo. Segundo experimentos realizados por Rosa e Carraro (1999), o PHB tem maior facilidade de degradar em solos de pH neutro e básico. Segundo resultados, filmes de PHB enterrados em substrato constituído de solo do tipo argiloso - com areia grossa, água e matéria orgânica (estrume de vaca) - de pH 11 foram praticamente degradados em 112 dias, enquanto que, em pH 5, ocorre menor taxa de degradação. Em experimentos realizados por Pachekoski *et al.* (2001), também se demonstrou que o PHB se degrada mais rapidamente em solos de pH básico.

Quanto à influência do teor de madeira, os resultados demonstraram que o aumento do teor leva a uma degradabilidade mais rápida, conforme observado também nos ensaios de resistência química. Isso é devido à biodegradação e à degradação química da madeira ser mais rápida comparada ao PHB, pois a madeira é constituída por polissacarídeos, que são as substâncias mais susceptíveis a degradação por agentes químicos e por microorganismos vivos, como bactérias e fungos, que atacam a celulose e principalmente as hemiceluloses, acelerando a decomposição do compósito.

Com esses dados, pode-se verificar que os materiais têm grande facilidade de degradar e que o PHB puro apresenta menor taxa de degradação com relação aos compósitos, por ser a madeira um material com maior degradabilidade que o PHB.

Conclusão

A partir da avaliação dos resultados obtidos com os materiais, conclui-se que o bioplástico PHB tem grande capacidade de biodegradação em diferentes ambientes naturais, visto que os resultados são promissores no que diz respeito à resistência química e à degradação natural em ambientes microbiologicamente ativos (solos, aterros sanitários, cursos naturais de águas, etc.) para aplicações de rápida biodegradabilidade que se encontram nos segmentos de embalagens descartáveis (filmes e frascos).

Quanto à madeira, conclui-se que ela pode ser aproveitada de maneira satisfatória como reforço nesse material, visto que os compósitos de PHB/Madeira apresentaram maior taxa de degradação com relação ao PHB puro, ou seja, são mais vulneráveis à biodegradação, o que seria

benéfico quando se trata de materiais com aplicações de descartabilidade rápida, já que, quando forem descartados para os lixões, aterros sanitários, etc., degradar-se-ão mais rapidamente.

Com relação ao teor de madeira, conclui-se que o seu aumento leva a uma diminuição da resistência química, a um aumento na taxa de absorção de umidade e, conseqüentemente, à maior velocidade de degradação no ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Processo n. 150168/99-3) pelo apoio financeiro, ao Centro de Tecnologia Copersucar pelo fornecimento do plástico biodegradável PHB e à Empresa Pinhopó - Moagem de Madeiras Ltda pela farinha de madeira.

Referências

- AGNELLI, J.A.M. *Degradação, estabilização e envelhecimento de polímeros*. 1997. Apostila - Associação Brasileira de Polímeros, 1997.
- ASTM D 570 - Standard Test Method for "Water Absorption of plastics", *Annual Book of ASTM*, Philadelphia, Pa, 1990.
- ASTM D 638-90 - Standard Test Method for "Tensile Properties of Plastics". *Annual Book of ASTM*, Philadelphia, Pa, 1990.
- BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, New York, v.24, p.221-274, 1999.
- BLEDZKI, A.K. et al. Thermoplastics reinforced with wood fillers: A literature review. *Polymer Plastic Technology Eng.*, New York, v.37, p.451-468, 1998.
- BRAUNEGG, G. Polyhydroxyalkanoates: Environmentally Degradable Plastics from Renewable Resources. In: ENVIRONMENTALLY DEGRADABLE POLYMERS, 1998, Trieste, Italy. *Proceedings...* Trieste, 1998. p.26-33.
- CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. Propriedades mecânicas dos compósitos polihidroxibutirato/ amido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 5., 1999, Águas de Lindóia-SP, Brasil. *CD-Rom...* 1999. Trabalho n°.132, p.1275-1278.
- CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. Wood Flour/Polyhydroxybutyrate Composites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 3., 2000, São Pedro-SP, Brazil. *Proceedings...*, 2000. p.426-430.
- CARASCHI, J.C.; LEÃO, A.L. Compósitos de Polihidroxibutirato com Fibras Naturais: Preparação e Caracterização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., 2001, Gramado. *CD-Rom...* 2001, n.369, p.562-565.
- FILHO, R.P. et al. Avaliação da biodegradação de PHB, PHB-V e PCL em solo compostado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., 2001, Gramado-RS, Brasil. *CD-Rom...* 2001. Trabalho n°.442, p.1244-1247.
- FOCHER, B. et al. Steam exploded biomass for the preparation of conventional and advanced biopolymer-based materials. *Biomass Bioenergy*, Kidlington, v.14, n.3, p.187-194, 1998.
- GATENHOLM, P. et al. Biodegradable Natural Composites. I. Processing and Properties. *J. Appli. Polym. Sci.*, New York, v.45, p.1667-1677, 1992.
- GATENHOLM, P.; MATHIASSEN, A. Biodegradable Natural Composites. II. Synergistic Effects of Processing Cellulose with PHB. *J. Appli. Polym. Sci.*, New York, v.51, p.1231-1237, 1994.
- HUANG, J.-C. et al. Biodegradable Plastics: A Review. *Advances in Polymer Technology*, New York, v.10, n.1, p.23-30, 1990.
- KOLLER, I.; OWEN, A.J. Starch-filled PHB and PHB/HV Copolymer. *Polymer International*, Chichester, v.39, n.3, p.175-181, 1996.
- LEÃO, A.L. et al. Curaua Fiber - A tropical natural fibers from Amazon, potencial and applications in composites. In: FROLLINI, E. et al. *Natural Polymers and Agrobibers Based Composites*. Embrapa Instrumentação Agropecuária Ed., São Carlos-SP, Brasil. 2000. Section II - Agrofibers Composites, p.257-272.
- LEE, S.Y. Bacterial Polyhydroxyalkanoate. *Biotechnol. Bioeng.*, New York, v.49, p.1-14, 1996.
- PACHEKOSKI, W.M. et al. Envelhecimento em solo de amostras de PHB e da mistura de PHB/PP (90/10). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., 2001, Gramado-RS, Brasil. *CD-Rom...* 2001. Trabalho n°.99, p.1264-1266.
- POPA, I.V.; BREABAN, I.-G. Cellulose as a Component of Biodegradable Composites. *Cellulose Chemistry Technology*, Bucarest, v.29, n.5, p.575-587, 1995.
- RAGHAVAN, D. Characterization of Biodegradable Plastics. *Polymer Plastic Technology Eng.*, New York, v.34, n.1, p.41-63, 1995.
- REHM, B.H.A.; STEINBÜCHEL, A. Biotechnological Production of Polyester: Novel Production Organisms and metabolic routes to novel polyester. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES, 2., 1998, Atibaia-SP, Brazil. *Proceedings...* 1998. p.315-320.
- ROSA, D.S.; CARRARO, G. Avaliação de plásticos biodegradáveis sob envelhecimento acelerado em solo com diferentes pH. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 5., 1999, Águas de Lindóia-SP, Brasil. *CD-Rom...*, 1999. Trabalho n°.274, p.1250-1254.
- SANTOS, C.E. et al. O efeito da irradiação UV-B na biodegradação dos polímeros PCL e PHB. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., 2001, Gramado-RS, Brasil. *CD-Rom...*, 2001. Trabalho n°.309, p.1278-1281.
- SILVA, L.F. Ensaio para avaliação da biodegradabilidade de plásticos. In: SEMINÁRIO DAS COMISSÕES TÉCNICAS DA ABPOL, 4., 2000, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABPOL. 2000. p.10-12.

Received on June 13, 2002.

Accepted on November 11, 2002.