

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE BIODEGRADAÇÃO DE BLENDS À BASE DE PDLA E PVP**Everton Luiz de Paula***

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Pres. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

Valdir Mano

Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, Praça Dom Helvécio, 74, Campus Dom Bosco, 36301-160 São João del Rei – MG, Brasil

Recebido em 7/4/11; aceito em 14/12/11; publicado na web em 23/3/12

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND BIODEGRADATION STUDIES ON BLENDS BASED ON PDLA AND PVP. Poly(D,L-lactide), PDLA, is a polymer with potential applications in medical, environmental, and pharmaceutical areas. Despite its versatility, the hydrophobicity limits its applications. To overcome this problem, one strategy is the preparation of blends with hydrophilic polymers such as poly(vinylpyrrolidone), PVP. In this study, we report the preparation and characterization of blends based on PDLA and PVP and the biodegradation studies by the Sturm test. It was observed that the components of the blends PDLA/PVP are thermodynamically immiscible, however the biodegradation is faster than that of pure PDLA.

Keywords: PDLA; PVP; biodegradation.

INTRODUÇÃO

Desde o início do século passado o desenvolvimento de materiais poliméricos tem se expandido enormemente. Leves, resistentes e práticos, os plásticos compõem cerca de 80% das embalagens no Brasil. Segundo a ABIQUIM, foram consumidas 5,9 mil toneladas de plásticos no Brasil em 2010.^{1,2} O crescente aumento no uso dos polímeros promove, conseqüentemente, aumento na quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente.

Para minimizar o impacto causado pelos resíduos plásticos, empregam-se, usualmente, três estratégias: aterros sanitários, incineração e reciclagem. Como os polímeros sintéticos são muito resistentes à degradação natural quando destinados a aterros ou lixões, e sendo alta a relação volume/massa, seu acúmulo esgota rapidamente a capacidade desses locais de descarte. A incineração não é um método muito recomendado, uma vez que libera gases tóxicos, contribuindo para fenômenos como a chuva ácida, ocasionando um problema ainda maior. Já a reciclagem é, dos três métodos citados, o mais eficaz para tratamento dos resíduos plásticos.³ Porém, apenas com a reciclagem não é possível reaproveitar todo o material produzido e descartado. Problemas como necessidade de separação, contaminação e propriedades mecânicas empobrecidas, devido ao reprocessamento, aumentam os custos e geram plásticos cuja utilização é viável apenas para produtos de menor valor agregado.

Como a poluição ambiental por polímeros sintéticos assumiu proporções perigosas, foram intensificadas as pesquisas voltadas para a produção de polímeros biodegradáveis. Esses polímeros são materiais que, devido à ação de microrganismos (fungos e bactérias) e macrorganismos, são degradados a compostos de baixa massa molar.¹ A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia polimérica, em uma estereoconfiguração adequada, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade e certa flexibilidade conformacional são fatores que contribuem para a biodegradação, gerando compostos de baixa massa molar que são mineralizados e redistribuídos por meio de ciclos elementares, como do carbono, do nitrogênio e

do enxofre.⁴ Outra característica importante refere-se ao fato de os polímeros biodegradáveis serem provenientes, em sua maioria, de fontes renováveis. Quando biocompatíveis, tais materiais encontram aplicações também na área médica, em decorrência de sua capacidade de dissolução no interior dos organismos. Como exemplos de polímeros biodegradáveis podem ser citados: poli(hidroxibutirato) - PHB, poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) - PHBV, polilactídeos - PLAs, e poli(ϵ -caprolactona) - PCL.³

A degradação de um polímero é um processo decorrente de vários fatores, responsáveis pela perda de algumas propriedades físicas. Nesse processo, em geral, ocorre cisão da cadeia polimérica e, quando se trata de polímero semicristalino, também há quebra da estrutura no retículo cristalino. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser resultantes do processamento e de efeitos ambientais. Para os ensaios de biodegradação, o teste de Sturm é considerado um dos mais confiáveis para a avaliação da biodegradabilidade em meio microbiano ativo.⁵ A produção de CO₂ nesse processo de biodegradação é considerada um parâmetro importante do ensaio.

Dentre os polímeros biodegradáveis, um grupo que merece destaque é o dos polilactídeos (PLAs), que têm sido muito investigados recentemente. PLAs são poliésteres termoplásticos de alto módulo de elasticidade, podendo ser facilmente processados por técnicas de processamento convencional como moldagem por injeção, termoformagem e extrusão. Para a produção em larga escala, os polímeros são modificados termicamente para prevenir a degradação e manter suas propriedades. A degradação é dependente do tempo, temperatura, massa molar e do meio de degradação.⁶

Entre os polilactídeos, o poli(D,L-lactídeo), PDLA, é um polímero racêmico que não mostra atividade óptica, é totalmente amorfo e apresenta T_g na faixa de 50 a 60 °C. As propriedades mecânicas são inferiores em relação ao poli(L-lactídeo), PLLA, um polímero semicristalino. Devido à estrutura amorfa do PDLA, a água tem maior facilidade de difusão, resultando em degradação mais veloz que a do PLLA.⁷ O poli(D,L-lactídeo) tem sido muito estudado para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos. Zhang e

*e-mail: everton2804@hotmail.com

colaboradores⁸ mostraram a produção de um tecido poroso baseado em PDLLA e fosfato bifásico de cálcio (BCP) com aplicação em sistemas de liberação controlada.

Embora já estejam sendo explorados nas áreas médica e de embalagens, a utilização dos polilactídeos é limitada por fatores como hidrofobicidade, baixa resistência mecânica e temperaturas de degradação muito baixas. Para contornar esses problemas, uma alternativa que tem sido bastante estudada é a produção de copolímeros e blendas poliméricas.⁷⁻¹¹ Bai e colaboradores⁹ relataram a preparação de blendas de PDLLA e poli(*p*-dioxanona), PPDO, compatibilizadas com o copolímero poli(D,L-ácido láctico-*co*-*p*-dioxanona). Observaram que o sistema formado por PDLLA e PPDO apresenta pequena adesão interfacial e propriedades mecânicas pobres. Ao serem compatibilizadas, notaram uma melhora nas propriedades mecânicas e térmicas em relação às blendas não compatibilizadas. Em outro estudo, Bai e colaboradores¹⁰ avaliaram a degradação hidrolítica de blendas PDLLA/PPDO e verificaram que o aumento no conteúdo de PDLLA provoca uma diminuição na perda de massa e um aumento na absorção de água pelas misturas. Cheng e coautores¹¹ estudaram a produção de blendas envolvendo poli(3-hidroxiobutirato-*co*-3-hidroxiexanoato) e PDLLA e obtiveram um sistema imiscível, o qual, com o aumento da porcentagem de PDLLA, apresentou aumento no alongamento e na tenacidade.

Copolímeros em bloco anfífilos à base de PDLLA e poli(vinilpirrolidona), PVP, têm sido bastante explorados na preparação de micelas poliméricas para uso em sistemas de liberação de fármacos hidrofóbicos. O interior hidrofóbico das micelas serve como microambiente para a incorporação do fármaco de baixa solubilidade em água, enquanto que o exterior hidrofílico é responsável pela estabilidade da micela. A PVP, por ser biocompatível e solúvel em água, tem sido extensivamente usada em farmacologia e bioquímica e, também, na preparação de copolímeros bloco anfífilos com PDLLA.¹²

A PVP é um polímero anfífilo que possui boas propriedades formadoras de filme e exibe excelentes propriedades complexantes e coloidais. Lewandowska¹³ estudou a produção de blendas envolvendo a PVP e o acetato de quitosana, verificando que a miscibilidade é dependente da massa molar da PVP e do teor de umidade. Simone e colaboradores¹⁴ produziram blendas de PVP e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) para aplicação em membranas para destilação a vácuo e verificaram que a concentração de PVP é decisiva nas características físicas finais do material, podendo variar desde membranas altamente porosas com grandes cavidades até estruturas esponjosas de baixa porosidade. Saljoughi e Mohammadi¹⁵ estudaram a aplicação de blendas de PVP e acetato de celulose em sistemas de osmose reversa e ultrafiltração e também verificaram a influência da concentração de PVP na formação de estruturas porosas.

PDLLA e PVP têm sido bastante explorados na preparação de copolímeros anfífilos, como nos trabalhos de Xiong e colaboradores,¹⁶ que relataram que a taxa de degradação desse copolímero é aumentada em comparação ao homopolímero PDLLA, e de Le Garrec e colaboradores,¹⁷ que estudaram a aplicação e degradação do copolímero PVP-*co*-PDLLA para a solubilização de fármacos antitumorais. No entanto, blendas envolvendo o PDLLA são pouco exploradas, principalmente devido à imiscibilidade característica desse homopolímero mesmo quando misturado com polímeros capazes de formar ligações de hidrogênio.¹⁸ Assim, este trabalho relata a preparação, caracterização e os ensaios de biodegradação de uma blenda à base de PDLLA e PVP. O objetivo central na preparação dessa blenda foi conjugar a biodegradabilidade do PDLLA com a hidrofiliabilidade da PVP e avaliar a influência da PVP na biodegradação do poli(D,L-lactídeo).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

O homopolímero PDLLA (Mw 45.000 Daltons) foi gentilmente cedido pela Profa. E. A. R. Duek, da Pontifícia Universidade Católica de São Paulo. A PVP (Mw 25.000 Daltons) e o hidróxido de bário, obtidos da Merck (Rio de Janeiro - Brasil), e o clorofórmio (grau P.A.), obtido da Synth (Rio de Janeiro - Brasil), foram usados como recebidos. O húmus, produto comercial, foi adquirido em floricultura de São João Del Rei/MG.

Preparação das blendas PDLLA/PVP

As blendas foram preparadas por *casting* a partir de soluções em clorofórmio. Os polímeros PDLLA e PVP foram solubilizados, individualmente, em CHCl₃ (10% m/v) e misturados nas composições percentuais desejadas: 0/100, 20/80, 50/50, 80/20 e 100/0. Após mistura e agitação por 120 min, a solução polimérica foi vertida em uma placa de Teflon® e deixada para lenta evaporação do solvente por 18 h. Os filmes assim preparados foram ainda secos a vácuo durante 8 h.

Caracterizações

Espectros infravermelho (IV-FT), na região de 4000 a 400 cm⁻¹, foram obtidos de amostras na forma de filmes sobre KBr usando um espectrofotômetro Spectrum GX da PerkinElmer. As amostras eram solubilizadas em CHCl₃, depositadas sobre placas de KBr para lenta evaporação e, em seguida, analisadas.

Análise por termogravimetria (TG) foi realizada em aparelho TGA-50 da Shimadzu. Amostras de cerca de 10 mg foram aquecidas de 30 a 800 °C, a uma taxa de 20 °C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio a 20 mL min⁻¹.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas em termoanalisador Diamond da PerkinElmer, utilizando o seguinte programa de temperatura: aquecimento de 25 até 200 °C a 20 °C min⁻¹; isoterma de 5 min; resfriamento até -50 °C a 20 °C min⁻¹; isoterma de 5 min; e, finalmente, aquecimento até 200 °C a 20 °C min⁻¹. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 20 mL min⁻¹.

A morfologia das blendas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio JEOL T-300 a 25 kV. Foram analisadas as seções transversais das amostras obtidas por fratura em nitrogênio líquido e recobertas com ouro.

Ensaio de biodegradação – teste de Sturm

Os ensaios de biodegradação foram realizados segundo o método de Sturm, utilizando a norma ASTM D5338¹⁸ e as modificações descritas por Vinhas e colaboradores.¹⁹ A montagem utilizada nos testes de biodegradação é mostrada na Figura 1.

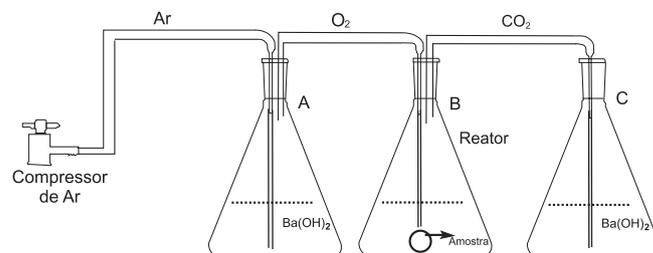


Figura 1. Montagem utilizada para o teste de Sturm

Para injeção de ar no reator (recipiente B) utilizou-se um compressor simples, semelhante aos utilizados em aquários ornamentais. Para evitar a entrada de dióxido de carbono no reator, originário do compressor, no recipiente A foram colocados 200 mL de solução de hidróxido de bário, o qual, reagindo com o CO_2 , garante que o ar introduzido no recipiente B esteja livre de dióxido de carbono.

A composição do sistema de biodegradação, onde ocorre a degradação das amostras (reator B), foi obtida pela mistura de 600 g de húmus e 60 mL de água destilada e deionizada. O reator foi mantido à temperatura ambiente.

Foram submetidos aos ensaios de biodegradação o homopolímero PDLLA puro e a blenda PDLLA/PVP na composição 50/50. Esses sistemas foram testados em triplicata, sendo as amostras cuidadosamente envolvidas em meias porosas para evitar contaminação. As amostras, após a biodegradação, foram caracterizadas por IV-FT e TG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia infravermelho

Na Figura 2 são apresentados os espectros infravermelho para as blendas PDLLA/PVP, nas diferentes composições estudadas, e para os homopolímeros puros.

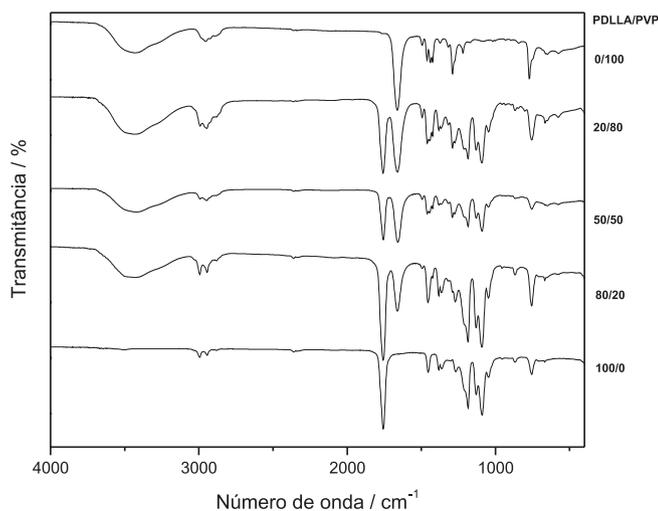


Figura 2. Espectros infravermelho das blendas PDLLA/PVP e homopolímeros puros

Em todos os espectros, exceto para o PDLLA puro (composição 100/0), verifica-se uma banda larga de hidroxila a cerca de 3400 cm^{-1} , que se deve à água fortemente ligada à PVP. Apesar de todos os cuidados para eliminação de água, a PVP é altamente hidrofílica, o que dificulta a completa secagem das blendas. As bandas em 1680 cm^{-1} , estiramento $\text{C}=\text{O}$ de amida cíclica (lactama), e em 1280 cm^{-1} , estiramento $\text{C}-\text{N}$, são típicas da PVP e foram observadas nos espectros de todas as blendas. No caso do PDLLA puro (100/0), as bandas características são estiramento $\text{C}=\text{O}$ em 1772 cm^{-1} ; deformação assimétrica CH_3 em 1455 cm^{-1} e estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ a 1269 cm^{-1} . Os espectros das blendas em todas as composições são uma superposição dos espectros dos componentes puros, mostrando as bandas características de cada componente individual.

A miscibilidade em blendas poliméricas é decorrente de interações específicas entre os polímeros constituintes. Em estudos de espectroscopia infravermelho, essas interações podem resultar em mudanças nas frequências de absorção de grupos característicos. Blendas miscíveis envolvendo o PDLLA, devido a ligações de hidrogênio, foram observadas com poli(3-hidroxibutirato), PHB,²⁰

e poli(metacrilato de metila).^{6,7} Furukawa e colaboradores¹¹ realizaram um estudo espectroscópico em blendas de PLLA e PHB e identificaram mudanças na absorção de carbonila em decorrência de interações por ligação de hidrogênio. Para a PVP, Sue e colaboradores¹² verificaram que, em blendas com a polibenzoaxina, a banda de estiramento da carbonila da PVP se desloca para números de onda maiores, também devido à ocorrência de ligação de hidrogênio. Analisando as bandas do grupo carbonila da PVP e do PDLLA na Figura 2, verifica-se que não sofreram deslocamento em relação aos homopolímeros puros. Isso é explicado pelo fato de que a estrutura química dos polímeros estudados não comporta interações do tipo ligação de hidrogênio. Nesse caso, as possíveis interações são do tipo dipolo-dipolo, de menor intensidade, que não influenciam na absorção dos grupos carbonila.

Termogravimetria (TG)

Curvas TG do PDLLA, da PVP e das blendas são mostradas na Figura 3. Observa-se que o homopolímero PDLLA apresenta dois eventos térmicos: o primeiro é atribuído à eliminação de resíduos de solvente; o segundo, ocorrendo entre 300 e 410 °C , deve-se à degradação térmica do polímero, o que concorda com o resultado obtido por Wang e colaboradores.²¹

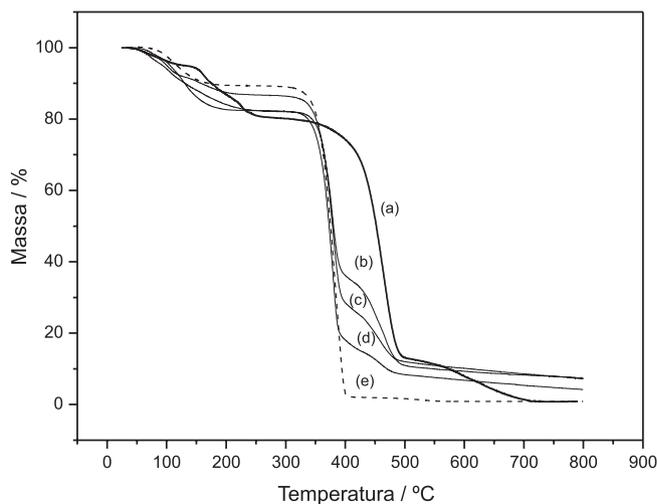


Figura 3. Curvas termogravimétricas das blendas PDLLA/PVP: a) 0/100; b) 20/80; c) 50/50; d) 80/20; e) 100/0

A PVP apresenta três estágios de perda de massa. O primeiro, iniciando abaixo de 100 °C e indo até cerca de 200 °C , corresponde à perda de água por desidratação. Esta etapa é consistente com o caráter hidrofílico da PVP, como também foi observado por espectroscopia infravermelho. O segundo estágio de perda de massa, conforme afirmam Jablonski e colaboradores²⁰ e também Bianco e colaboradores,²² deve-se à quebra da ligação entre nitrogênio e carbono da carbonila ($\text{N}-\text{C}=\text{O}$), seguida da liberação de amônia que é formada pela protonação do átomo de nitrogênio. Por último, ocorrem a descarboxilação e a carbonização, processos decorrentes da degradação da cadeia principal.

O comportamento térmico das blendas PDLLA/PVP é típico de blenda imiscível, podendo-se observar os processos de perda de massa correspondentes a cada constituinte. Esses processos variaram de acordo com a porcentagem dos componentes na blenda. Pela análise das curvas, percebe-se que a PVP é termicamente mais estável que o PDLLA. Com a adição da PVP, as temperaturas de início de perda de massa para o PDLLA (Tonset) sofreram pequenos deslocamentos para valores superiores de temperatura em relação ao PDLLA puro, não sendo, no entanto, indicativas de alguma influência da PVP na

estabilidade térmica desse polímero. Isto evidencia que o processo de degradação para cada componente puro não sofre a interferência do outro componente. Esse comportamento pode estar relacionado com a morfologia característica dessas misturas binárias, em que domínios isolados estão dispersos na matriz polimérica, como foi observado por Roeder e colaboradores.²³

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Um importante parâmetro frequentemente utilizado para avaliar se dois polímeros são miscíveis na fase amorfa é a temperatura de transição vítrea (T_g). Em princípio, se dois polímeros são completamente miscíveis apenas uma T_g é observada na curva de DSC. O valor dessa temperatura é intermediário aos valores de T_g de cada componente da mistura. Se os polímeros forem parcialmente miscíveis, a mistura resultante apresentará duas transições vítreas relacionadas a cada componente, deslocadas em relação aos valores originais e dependentes da composição. Polímeros completamente imiscíveis mostram as transições vítreas características de cada componente puro. Na Figura 4 são apresentadas as curvas DSC para os homopolímeros e as blendas PDLLA/PVP.

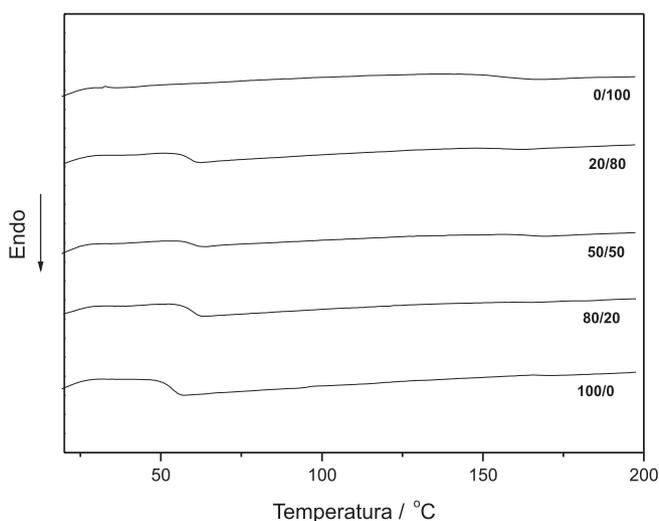


Figura 4. Curva DSC das blendas PDLLA/PVP

Para todas as blendas estudadas, pelas curvas DSC observam-se duas temperaturas de transição vítrea independentes da composição, correspondentes a cada constituinte. Essas transições então localizadas aproximadamente em 60 e 158 °C para o PDLLA e a PVP, respectivamente. A Tabela 1 resume os valores de T_g para os constituintes nos diferentes sistemas. Esses resultados indicam que o PDLLA e a PVP formam um sistema imiscível. Estudos com comportamento similar já foram relatados envolvendo as blendas PDLLA/PHB²⁴ e PDLLA/poli(4-hidroxiestireno).²⁵

Tabela 1. Dados obtidos das curvas DSC das blendas PDLLA/PVP

PDLLA/PVP	T_{g1} /°C	T_{g2} /°C
0/100	-	158
20/80	59	156
50/50	60	162
80/20	54	168
100/0	60	-

T_{g1} = Temperatura de transição vítrea relativa ao PDLLA; T_{g2} = Temperatura de transição vítrea relativa à PVP.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das blendas e dos homopolímeros puros foi avaliada por MEV. Na Figura 5 são apresentadas micrografias típicas das blendas PDLLA/PVP nas concentrações 20/80 e 50/50. São observados domínios esféricos dispersos em uma matriz contínua, como é característico das blendas imiscíveis, ou seja, os domínios estão isolados e não se percebe uma adesão entre eles e a matriz. Esses resultados de MEV, que mostram uma evidente separação de fases, reforçam os resultados verificados por TG e DSC que indicam imiscibilidade entre PDLLA e PVP nas composições estudadas.

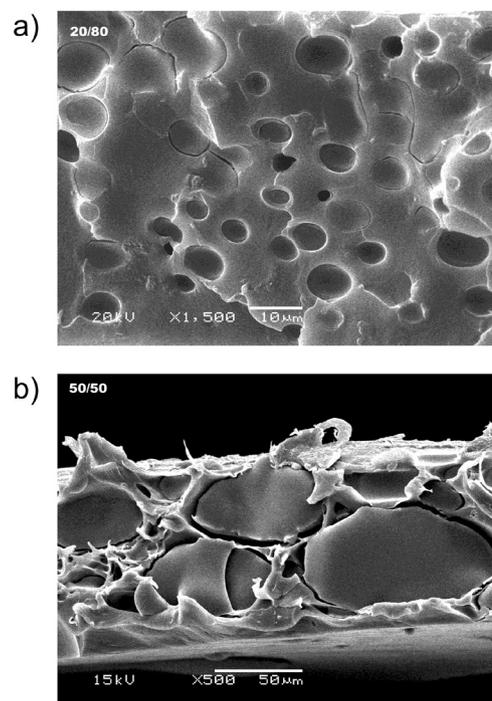


Figura 5. Micrografias obtidas por MEV das blendas PDLLA/PVP 20/80 e 50/50

Ensaio de biodegradação – teste de Sturm

Para os ensaios de biodegradação, de acordo com o teste do Sturm, foi utilizado um composto orgânico (húmus) com as seguintes características: 17% de matéria orgânica, 10% de carbono orgânico total, 21% de umidade (110°C) e pH 8,2.

Nesses testes de biodegradação, realizados em triplicata com o PDLLA puro e com a blanda PDLLA/PVP 50/50, foram monitorados dois parâmetros: perda de massa durante 11 semanas, cujos resultados são mostrados na Figura 6; monitoramento do CO_2 gerado no processo de respiração dos microrganismos.

Na Figura 6 observa-se que o PDLLA presente na blanda degrada-se mais rapidamente que o PDLLA puro. Esse fenômeno pode ser explicado pela rápida degradação da PVP, resultando em aumento da área superficial de PDLLA na blanda. Em consequência do aumento da área superficial, a difusão de água e microrganismos pelo PDLLA é facilitada, acelerando o processo de biodegradação.

O aspecto visual das blendas foi acompanhado por registro fotográfico para avaliação do efeito da erosão sobre as blendas PDLLA/PVP. Notou-se que a degradação ocorre indistintamente por toda a matriz polimérica, inclusive sobre o componente hidrofóbico. Paralelamente à perda de massa, a biodegradação foi acompanhada pelo monitoramento do CO_2 gerado no processo de respiração dos microrganismos. Esse CO_2 foi precipitado com $Ba(OH)_2$ e retitulado com HCl.

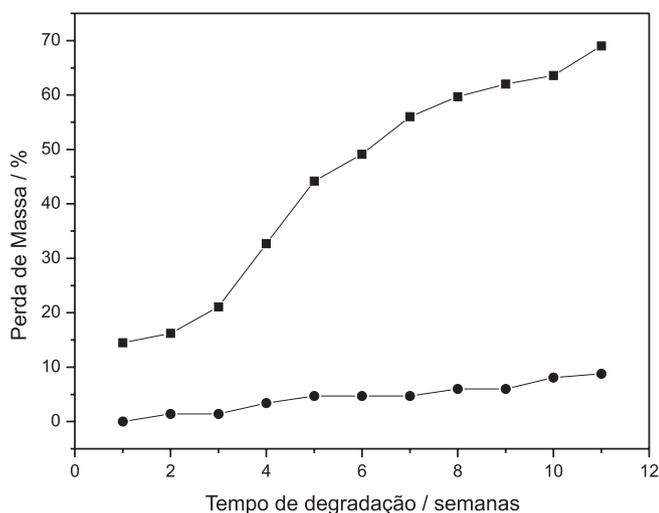


Figura 6. Perda de massa em função do tempo de degradação para (●) PDLLA; (■) blendagem PDLLA/PVP 50/50

Apesar da imiscibilidade do sistema, como verificado por IV-FT, TG, MEV e DSC, a presença da PVP facilita o ataque dos microrganismos presentes no meio de biodegradação, resultando em maior liberação de CO_2 quando comparado ao PDLLA puro. Como na blendagem o ataque dos microrganismos é facilitado pela presença da PVP, há aumento na produção de CO_2 .

De acordo com Thorat e colaboradores,²⁶ a interação dos polímeros com os microrganismos durante a degradação, além de levar à formação de produtos de menor massa molar (oligômeros e CO_2), resulta em uma cadeia polimérica com novos grupos funcionais terminais. Para o PDLLA e a PVP, uma forma empregada de se evidenciar a biodegradação é a determinação de grupos carboxílicos terminais no polímero, uma vez que se entende que a formação desses grupos é decorrente da degradação pelos microrganismos. Analisando-se os espectros IV-FT das blendagens PDLLA/PVP 50/50, antes e após a degradação, foram observadas novas bandas a 3200 cm^{-1} (atribuídas aos grupos hidroxilas de ácidos carboxílicos), a 2917 e 2856 cm^{-1} (correspondentes ao estiramento de hidroxila de ácidos carboxílicos) e a 1635 cm^{-1} (estiramento da ligação $-\text{COO}-$ de ácidos carboxílicos), indicando um aumento no número de grupos carboxílicos terminais em decorrência da eficiência do processo de biodegradação.

A biodegradação em polímeros é um processo irreversível, levando ao empobrecimento de suas propriedades térmicas e mecânicas. A estabilidade térmica do polímero PDLLA e da blendagem PDLLA/PVP 50/50 foi avaliada por termogravimetria e os dados obtidos das curvas termogravimétricas são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Dados obtidos das curvas termogravimétricas do PDLLA

	Tonset/°C	Tmáx/°C	Tendset/°C
Antes da biodegradação	301	385	409
Após a biodegradação	275	365	386

Tabela 3. Dados obtidos das curvas termogravimétricas da blendagem PDLLA/PVP 50/50

	Tonset/°C		Tmáx/°C		Tendset/°C	
	PDLLA	PVP	PDLLA	PVP	PDLLA	PVP
Antes da biodegradação	308	420	377	468	410	511
Após a biodegradação	229	-	334	-	358	-

Após 11 semanas de degradação pelo teste de Sturm, verifica-se um decréscimo da estabilidade térmica do PDLLA puro e do PDLLA presente na blendagem. Porém, na blendagem, o decréscimo na estabilidade é mais acentuado, reforçando a observação de que o PDLLA fica mais susceptível à biodegradação quando misturado com a PVP. Pelos dados de termogravimetria nota-se ainda que a PVP é completamente consumida nas condições do teste de Sturm.

Os ensaios de biodegradação, apesar de limitados à blendagem PDLLA/PVP 50/50, são promissores, pois sinalizam para um material cuja degradação no ambiente pode ser modulada pela variação na concentração de PVP. Por isso, ainda são necessários estudos com a blendagem PDLLA/PVP nas demais composições para verificar se esse comportamento é independente da composição.

CONCLUSÕES

Blendagens PDLLA/PVP, nas concentrações 0/100, 20/80, 50/50, 80/20 e 100/0, foram preparadas pela mistura de soluções em clorofórmio, seguido de evaporação e secagem (*casting*). A caracterização das blendagens e o estudo das interações entre PDLLA e PVP, realizados por IV-FT, TG, DSC e MEV, mostraram que os homopolímeros dão origem a uma blendagem imiscível, já que não há fortes interações entre os constituintes. Micrografias MEV revelaram que as blendagens apresentam morfologia heterogênea formada por uma matriz polimérica densa com domínios esféricos isolados, típicos de blendagem imiscível. Apesar da imiscibilidade, os ensaios de biodegradação pelo teste de Sturm, realizado com a blendagem PDLLA/PVP 50/50, mostraram que o processo de blendagem dá origem a um material no qual a taxa de degradação do PDLLA é mais alta quando comparada com a do PDLLA puro. Esse fenômeno é explicado pelo aumento da área superficial do PDLLA em decorrência da rápida degradação da PVP, a qual, ao ser eliminada da matriz polimérica, facilita a difusão de água e microrganismos pela matriz de PDLLA. Ainda são necessários estudos com as blendagens PDLLA/PVP nas demais composições, para verificar se esse comportamento é independente da composição.

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar, disponível gratuitamente em <http://quimica.nova.sbq.org.br> na forma de arquivo PDF, apresenta as seguintes figuras: unidades repetitivas do PDLLA e da PVP (Figura 1S) e a produção de CO_2 durante a biodegradação do PDLLA e da blendagem PDLLA/PVP 50/50 (Figura 2S).

REFERÊNCIAS

- Barra, G. M. O.; Roeder, J.; Soldi, V.; Pires, A. T. N.; Agnelli, J. A. M.; *Polímeros – Cienc. Tecnol.* **2003**, *13*, 94.
- www.abiquim.org.br, acessada em Outubro 2011.
- Karlsson, S.; Albertson, A. C.; *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 1251.
- Zhang, L. F.; Yang, D. J.; Chen, H. C.; Sun, R.; Xu, L.; Xiong, Z. C.; Govender, T.; Xiong, C. D.; *Int. J. Pharm.* **2008**, *353*, 74.
- American Society for Testing and Materials; ASTM D 5338 – 92; *Annual Book of ASTM Standards*, 1998, vol. 10.07.
- Bendix, D.; *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 129.
- Eguiburu, J. L.; Fernandez-Berridi, M. J.; San Roman, J.; *Polymer* **2000**, *41*, 6439.
- Zhang, S. H.; Jin, X.; Painter, P. C.; Runt, J.; *Macromolecules* **2002**, *35*, 3636.
- Bai, W.; Li, Q.; Jiang, L. Y.; Zhang, Z. P.; Zhang, S. L.; Xiong, C. D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120*, 544.
- Bai, W.; Zhang, L.-F.; Li, Q.; Chen, D.-L.; Xiong, C.-D.; *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *122*, 79.

11. Cheng, M. L.; Chen, P. Y.; Lan, C. H.; Sun, Y. M.; *Polymer* **2011**, 52, 1391.
12. Benahmed, A.; Ranger, M.; Leroux, J.-C.; *Pharm. Res.* **2001**, 18, 303.
13. Lewandowska, K.; *Thermochim. Acta* **2011**, 517, 90.
14. Simone, S.; Figoli, A.; Criscuoli, A.; Carnevale, M. C.; Rosselli, A.; Drioli, E.; *J. Membr. Sci.* **2010**, 364, 219.
15. Saljoughi, E.; Mohammadi, T.; *Desalination* **2009**, 249, 850.
16. Xiong, L.; Jiang, H. W.; Wang, D. Z.; *J. Polym. Res.* **2009**, 16, 191.
17. Le Garrec, D.; Gori, S.; Luo, L.; Lessard, D.; Smith, D. C.; Yessine, M.-A.; Ranger, M.; Leroux, J.-C.; *J. Controlled Release* **2004**, 99, 83.
18. Meaurio, E.; Zuza, E.; Sarasua, J.-R.; *Macromolecules* **2005**, 38, 9221.
19. Vinhas, G. M.; Almeida, Y. M. B.; Lima, M. A. G. A.; Santos, L. A.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1584.
20. Jablonski, A. E.; Lang, A. J.; Vyazovkin, S.; *Thermochim. Acta* **2008**, 474, 78.
21. Wang, S. A.; Ma, P. M.; Wang, R. Y.; Wang, S. F.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X.; *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93, 1364.
22. Bianco, G.; Soldi, M. S.; Pinheiro, E. A.; Pires, A. T. N.; Gehlen, M. H.; Soldi V.; *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 80, 567.
23. Roeder, J.; Oliveira, R. B.; Becker, D.; Gonçalves, M. W.; Soldi, V.; Pires, A. T. N.; *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 90, 481.
24. Zhang, L. L.; Xiong, C. D.; Deng, X. M.; *Polymer* **1996**, 37, 235.
25. Zhang, G. E.; Ishikiriya, K.; Pyda, M.; Forschner, T.; Grebowicz, J.; Wunderlich, B.; *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* **1998**, 37, 27.
26. Thorat, S. D.; Phillips, P. J.; Semenov, V.; Gakh, A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 1163.