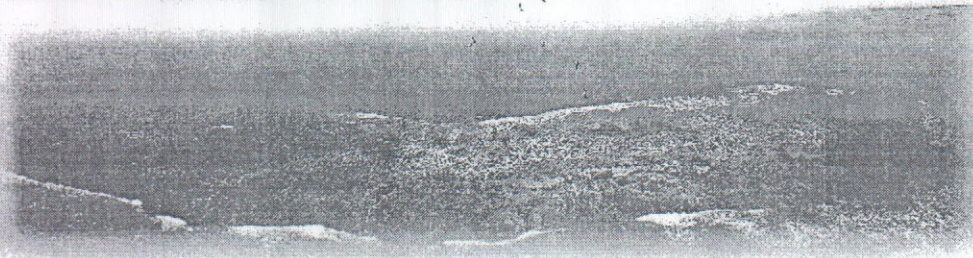
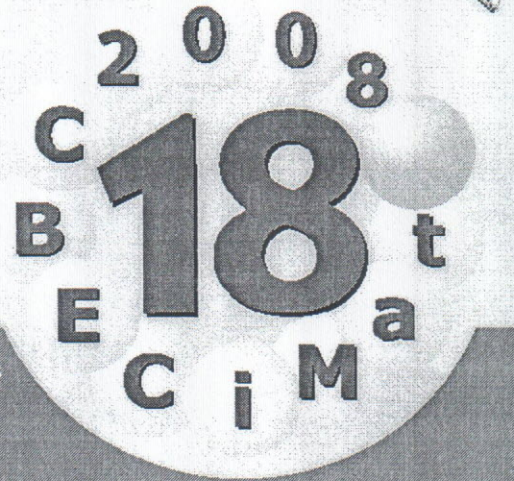


CBE CiMat

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

24 a 28 de Novembro 2008 • Porto de Galinhas • PE • Brasil



BIODEGRADAÇÃO DE BLENDA DE POLÍMEROS: BIODEGRADÁVEL E SINTÉTICO

R. C. T^{1,3}, Pereira, S. M. M. Franchetti¹, J. A. M. Agnelli², L. H. C. Mattoso³
Av 24A, 1515, CEP 13506-900 R. Claro, SP, Brasil e-mail: rejpereira@hotmail.com,
¹UNESP- R. Claro, Inst. Biociências, Depto. de Bioq. e Microbiologia, ²UFSCar,
Depto. Eng. de Mat. - DEMa, ³Embrapa – CNPDIA – S. Carlos.

RESUMO

O grande uso de materiais poliméricos, atualmente, aliado ao extenso tempo de durabilidade destes no ambiente, tem estimulado o estudo de métodos que possibilitem uma redução da quantidade de material plástico descartado. Entre estes métodos tem sido motivo de muito interesse a biodegradação de polímeros. Em nosso estudo utilizamos blendas compostas por um polímero biodegradável (poli(β -hidroxibutirato-co-valerato) – PHB-V ou poli(caprolactona) - PCL) em concentração majoritária e um polímero sintético polipropileno - PP em concentração minoritária. Estas blendas foram preparadas usando reometria de torque, seguida pela prensagem e fusão dos filmes, com posterior biotratamento, usando meio de cultura contendo um fungo de solo. A caracterização foi feita utilizando-se MEV e FTIR. Os filmes biotratados dos homopolímeros PP, PCL e PHB-V sofrem alterações morfológicas diferentes das blendas de PCL/PP e PHB-V/PP, mostrando a influência de um polímero sobre o outro. O FTIR apresentou mudanças na faixa da carbonila e de grupos C-O-C dos poliésteres.

Palavras-Chave: PP, PHB-V, PCL, CBECIMAT, Biodegradação, fungo

INTRODUÇÃO

Polímeros sintéticos têm se tornado tecnologicamente importantes desde 1940 e a indústria de embalagens tem sido revolucionada pelas poliolefinas,

tais como: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET), e poli (cloreto de vinila) (PVC) ⁽¹⁾.

Apesar dos grandes avanços na síntese, manufatura e processamento destes materiais, dois grandes problemas ainda confrontam a indústria: o uso de produtos químicos não renováveis e o acúmulo de resíduos destes materiais ⁽¹⁾.

O problema do lixo plástico tornou-se crucial nos últimos anos, especialmente com relação aos problemas ambientais ⁽²⁾, o que levou a um aumento do interesse no desenvolvimento de polímeros degradáveis ⁽³⁾, devido a fatores, tais como, o grande espaço ocupado pelos lixões no ambiente, danos à vida marinha devido aos plásticos descartados e danos gerais ao meio ambiente ⁽⁴⁾. Alguns polímeros são degradáveis na presença de oxigênio e radiação ultravioleta, porém este processo é extremamente lento ⁽³⁾.

Entre os poliésteres biodegradáveis, mais estudados estão os: poli ácido glicólico (PGA), poli ácido láctico (PLA), poli caprolactona (PCL), poli ácido hidroxibutírico (PHB), poli ácido hidroxivalérico (PHV), polidioxanona, poli ácido maleico e os poli orto ésteres ⁽⁴⁾. A mistura de polímeros biodegradáveis (blendas) se torna um método viável de reduzir o custo total do material e permite a modificação tanto das propriedades, como das taxas de degradação ^(1,5).

Neste trabalho, será dado enfoque à biodegradação de algumas blendas de polímeros biodegradáveis como PHB-V e PCL, com o polímero sintético PP, em quantidade minoritária.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os polímeros foram doados pelo Prof. J. A. M. Agnelli, do DEMA, UFSCar, PCL - Solvay (K6800), PHB-V, da PHB Industrial S.A e PP, da Suzano Petroquímica S.A. (TS 6100 e EP 200K)

O fungo de solo, *Phanerochaete chrysosporium* Burds, foi doado pela seção de Micologia e Liquenologia do Instituto de Botânica – SP e classificado na coleção do Instituto como: CCB478.

O Meio de cultura utilizado foi: Sabouraud (SD) e Malte – líquido: 10g/L peptona (Difco), 40 g/L glucose e 20g/L de malte.

Os filmes finos das blendas contendo 80% em massa do polímero biodegradável (PHB-V ou PCL) e 20% em massa do PP foram preparados utilizando-se um misturador interno (reômetro de Torque – Haake), com posterior prensagem e fusão, utilizando a prensa hidráulica com aquecimento.

Estes filmes foram submetidos ao biotratamento em um meio de cultura contendo o fungo *Phanerochaete chrysosporium* Burds, por 4 meses e em estufa B.O.D., com temperatura controlada (28-30^o C).

A caracterização morfológica e estrutural destes filmes, antes e após o biotratamento, foi feita através de técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV) e FTIR.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) o filme do homopolímero PP apresenta alguns domínios aglomerados (Fig 1-B), que parecem indicar início de degradação, em comparação com o filme original (Fig 1-A). O filme de PHB-V torna-se bastante quebradiço (Fig. 2), sugerindo degradação, o que torna o material mais poroso e frágil, concordando com resultados da literatura⁽⁶⁾. No MEV das blendas de PHB-V/PP (80/20 % em massa) (Figura 3), verificam-se mudanças morfológicas na superfície do filme, após o biotratamento (Fig. 3-B), neste caso, há evidência, de descamação do material, isto é, perdas de camadas de PHB-V, como na literatura⁽⁷⁾. A blenda biotratada não se apresentou quebradiça como o filme de PHB-V biotratado, sugerindo que a presença de PP na blenda tornou-a mais resistente.

O MEV do filme de PCL biotratado apresentou mudanças morfológicas, com a presença de bolhas (em relevo) (Fig. 4-B). O filme da blenda de PCL/PP apresentou grande rugosidade (Fig. 5-B), com a presença de domínios em relevo, o que é indício de degradação, em relação ao original (Fig. 5-A). A presença do PP leva à mudanças morfológicas, tanto na matriz original como na biotratada (diferente do filme de PCL biotratado). Isto talvez, se deva a não compatibilidade entre os dois polímeros, cujas cadeias são muito diferentes.

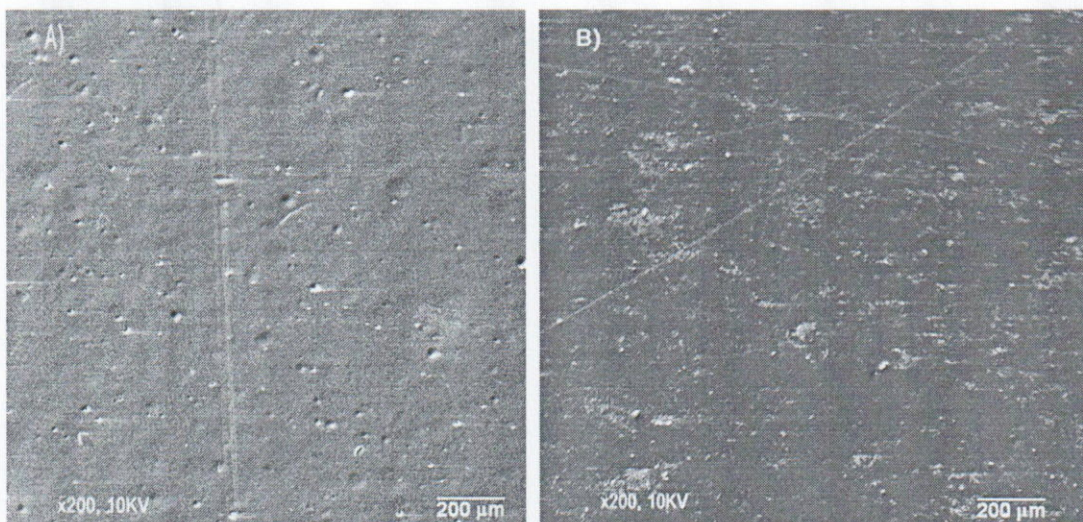


Figura 1. Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de Polipropileno (PP) A) antes do biotratamento e B) após o biotratamento.

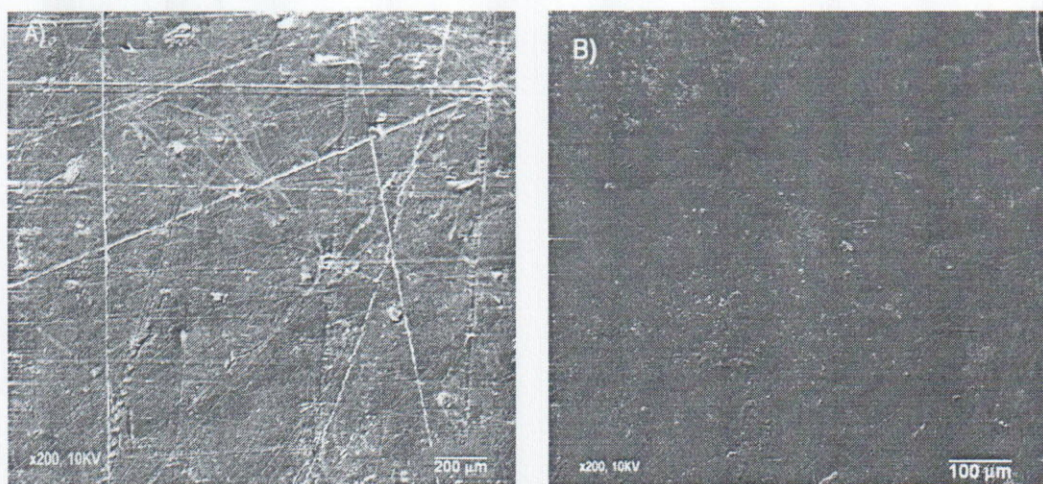


Figura 2. Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de PHB-V (PHB-V) A) antes do biotratamento e B) após o biotratamento

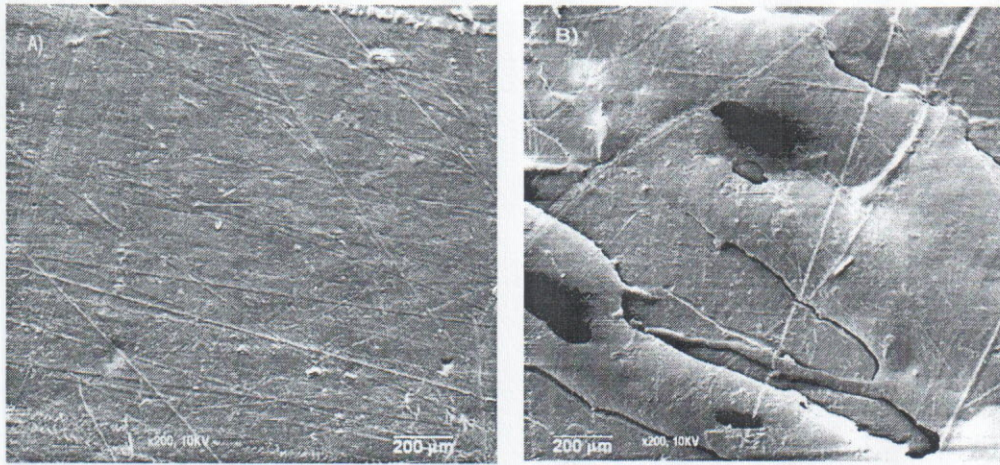


Figura 3. Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de PHB-V/PP (80:20) A) antes do biotratamento e B- após o biotratamento

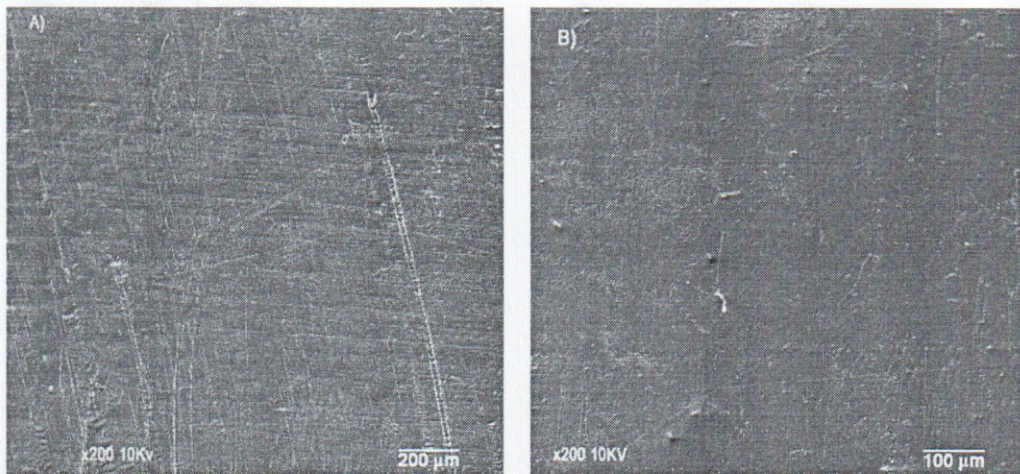


Figura 4. Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de PCL (PCL) A) antes do biotratamento e B) após o biotratamento

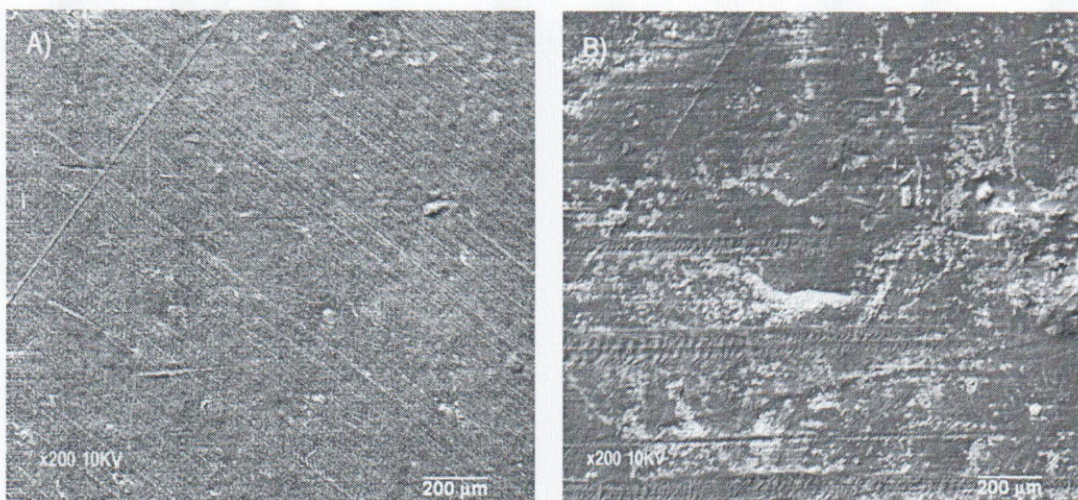


Figura 5. Micrografias eletrônicas de varredura dos filmes das blendas de PCL/PP (80:20) antes do biotratamento (à direita) e após o biotratamento (à esquerda).

Algumas outras evidências de degradação de filmes de PCL foram verificadas, através das análises de FTIR, especialmente mudanças na faixa da carbonila em 1730 cm^{-1} , resultados semelhantes aos da literatura⁽⁸⁾. O PHB-V biotratado, mostra alterações na faixa de 1100 a 1200 cm^{-1} , relativas às vibrações de grupos C-O-C (resultados ainda não publicados).

CONCLUSÕES

Conclui-se que ocorrem mudanças morfológicas de macrofase de PP, PCL e PHB-V, considerando-se sinais de domínios em relevo (PP e PCL) e de liberação de camadas do filme (PHB-V). Outras evidências de degradação também foram comprovadas através das medidas de FTIR (mudanças nas vibrações de bandas de C=O e C-O-C, na faixa de 1700 cm^{-1} e 1100 a 1200 cm^{-1} , respectivamente). A presença do PP dificulta a biodegradação do polímero biodegradável (PHB-V)

AGRADECIMENTOS

À Fapesp, Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli, Léa, Luiza B. de Oliveira Rodrigues, Adriana, Suely e Ronaldo.

REFERÊNCIAS

1. AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. Featured Article – A review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances on Biodegradation Studies. *Polymer International*, v.47, p.89-144, 1998.
2. YOSHII, F.; DARWIS, D.; MITOMO, H.; MAKUUCHI, K. Crosslinking of poly(ϵ -caprolactone) by radiation technique and its biodegradability. *Radiation Physics and Chemistry*, v.57, p.417-420, 2000.
3. TJONG, S.C.; XU, Y.; MENG, Y.Z. Compatibility and degradation of blends of poly(caprolactone)-poly(ethylene glycol)block copolymer and polypropylene. *Polymer*, v.40, p.3703-3710, 1999.
4. DARWIS, D.; MITOMO, H.; ENJOJI, T.; YOSHII, F.; MAKUUCHI, K. Enzymatic degradation of radiation crosslinked poly(ϵ -caprolactone). *Polymer Degradation and Stability*, v.62, p.259-265, 1998.
5. MEI, L. H. I., in: *Biomateriais: Fundamentos & Aplicações*, ORÉFICE, R. L., et al, Cultura Médica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
7. CORRÊA, M.C.S., ROSA, D.S., AGNELLI, J. A. M., NASCENTE, P.A.P. Surface composition and morphology of poly (3-hydroxybutyrate) exposed to biodegradation, *Polymer Testing*, v. 27, p.447-452, 2008.
7. ROSA, D. S. *Degradação – um ensaio com polímeros*. Editora Universitária São Francisco, 2003.
8. CAMPOS, A., MARTINS-FRANCHETTI, S. M., MARCONATO, J.C., AGNELLI, J. A. M., MONTEIRO, M. R. Biodegradation of Blend Films in Soil and Soil with Chorume. I. PVC/PCL. *Research Journal of BioTechnology*, v.2,n. 4, p.20-25, 2007.

BIODEGRADATION OF POLYMER BLENDS: BIODEGRADABLE AND SYNTHETIC

ABSTRACT

The large use of plastics in the world generates a large amount of waste which persists around 200 years in the environment. To minimize this effect is important to search some new polymer materials: the blends of biodegradable polymers with

synthetic polymers. It is a large area that needs a intensive research to investigate the blends properties and its behavior face to the different treatments to aim at the biodegradation. The blends used in this work were: some biodegradable polymers such as: poly(3-hydroxybutyrate-co- β -valerate) (PHB-V) and poly(ϵ -polycaprolactone) (PCL) with a synthetic polymer, polypropylene (PP), in lower concentration. These blends were prepared using a internal mixer (Torque Rheometer), and pressed and melted. These films will be submitted to fungus biotreatment. The films analyses before and after the treatments will be carried out by Fourier Transform Infrared (FTIR) and Scanning Eletronic Microscopy (SEM). The biotreated films underwent morphogical alterations different of the modifications of PCL/PP and PHB-V blends, showing the influence of a polymer upon the other ones. FTIR presented changes in carbonyl and C-O-C groups of the polyesters.

Key-words: PP, PHB-V, PCL, CBECIMAT, Biodegradation, fungus.