

Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado

Derval S. Rosa, Queenie Siu Hang Chui

Unidade Acadêmica da Área de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade São Francisco

Rubens Pantano Filho

Universidade São Francisco e Pontifícia Universidade Católica de Campinas

José Augusto M. Agnelli

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: Na sociedade contemporânea, uma solução ou um equacionamento minimamente satisfatório para os graves problemas ambientais decorrentes da larga utilização de polímeros tem se constituído num dos grandes desafios colocados para a comunidade científica. Na busca por soluções desejáveis, e como alternativa aos polímeros convencionais, os polímeros biodegradáveis têm sido alçados a uma posição de destaque. Dessa maneira, as pesquisas em torno desses compostos também vão adquirindo fundamental importância. Nesse trabalho, apresentamos os resultados da avaliação da biodegradação do poli- β -(hidroxibutirato) (PHB), o poli- β -(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V) e o poli-(ϵ -caprolactona) (PCL) em solo compostado, utilizando a técnica de biodegradação aeróbia conhecida como Teste de Sturm. As análises térmicas destes polímeros foram realizadas usando calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a temperatura de fusão e a cristalinidade, para cada polímero, foram determinadas. Os resultados mostraram que o PHB degradou mais rápido que os dois outros polímeros, provavelmente por causa da sua estrutura química que pode ser atacada mais facilmente pelos microorganismos.

Palavras-chave: *Meio ambiente, biodegradação, polímeros biodegradáveis, poli- β -(hidroxibutirato), poli- β -(hidroxibutirato-copolímero-valerato), poli(ϵ -caprolactona), solo compostado.*

Evaluation of PHB, PHB-V and PCL biodegradation in composted soil

Abstract: In contemporary society, a solution or a minimally satisfying approach to the serious environmental problems stemming from the widespread use of polymers has been one of the great challenges the scientific community has had to cope with. The studies around these compounds, including their biodegradability, have acquired fundamental importance. In this work, we present the results from an evaluation of the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) (PHB), poly- β -(hydroxybutyrate-co-valerate) (PHB-V) and poly-(ϵ -caprolactone) (PCL), with products obtained from composting of municipal solid wastes, using the technique of aerobic biodegradation characterization known as Sturm Test. The thermal analysis of these polymers was done using differential scanning calorimeter (DSC). The melting temperature and crystallinity were also determined. The biodegradation test showed that PHB degraded faster than the other two polymers, probably because the chemical structure of this polymer made the attack by microorganisms easier.

Keywords: *Environment, biodegradation, biodegradable polymers, poly- β -(hydroxybutyrate) (PHB), poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate) (PHB-V), poly-(ϵ -caprolactone) (PCL), composted soil.*

Autor para correspondência: Derval S. Rosa, Unidade Acadêmica da Área de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade São Francisco, Rua Alexandre Rodrigues Barbosa, 45, CEP: 13251-900, Itatiba, SP. E-mail: derval@saofrancisco.edu.br

Introdução

Há milênios o homem tem retirado da natureza os elementos essenciais à sua existência, bem como inúmeros outros produtos que são utilizados para seu conforto e também para a melhoria de sua qualidade de vida. Ao longo dessa jornada, a natureza tem sido explorada em nome do bem estar do *Homo sapiens*. Nesse contexto de busca por novos materiais, percebeu-se que a natureza é bastante rica em matérias primas e que vários produtos por ela disponibilizados podem, muitas vezes, ser sintetizados.

Do início do século passado aos dias atuais, o uso dos polímeros tem se tornado cada vez mais freqüente na sociedade. Basta um olhar ao redor para se perceber a incrível quantidade de artefatos produzidos pelo homem e que se utilizam polímeros como matéria-prima para suas diferentes elaborações. Das garrafas de refrigerantes, passando pelas hastes de cotonetes, sacos de supermercados, tubos de encanamento, recipientes de poliestireno expandido, revestimentos de painéis e de latas de conserva, mamadeiras, tintas para paredes, próteses, escovas de dente, pára-choques de veículos, tapetes, cobertores, pneus ou suportes para componentes eletrônicos, os polímeros estão presentes em quase a totalidade dos utensílios de uso cotidiano.

A busca inicial por polímeros sintéticos esteve baseada em sua relativa inércia e resistência a biodegradação, ao contrário dos polímeros naturais como amido, celulose e proteínas. Os primeiros estudos relativos a biodegradação foram realizados visando retardar e prevenir o ataque por fungos, bactérias e outros organismos vivos a esses materiais^[1]. Em particular, os polímeros formados por hidrocarbonetos são resistentes ao ataque químico e biológico, de tal forma que isso lhes assegura longevidade e outras propriedades que se mantêm por longo tempo.

Dada à principal propriedade da grande maioria dos polímeros – a durabilidade - um sério problema acompanha o homem contemporâneo: a enorme quantidade de lixo produzido nas comunidades sociais, principalmente nos grandes centros urbanos. Esse lixo, constituído em grande parte por produtos industrializados produzidos com polímeros sintéticos, pode levar mais de uma centena de anos para se decompor, resultando em problemas ambientais que podem ser desastrosos para a humanidade.

Em resumo, o impacto ambiental decorrente desse descarte, nos Estados Unidos da América é o despejado de mais de 160 milhões de toneladas anuais de lixo sólido no meio ambiente. Dessa massa total, 7% correspondem a plásticos, o que em volume equivale à quantia de 30%. Cada habitante norte-americano descarta 70 kg de lixo plástico por ano. Na Europa são 38 kg anuais e no Brasil algo da ordem de 10 kg anuais por habitante. Na cidade de São Paulo, são produzidos 12.000 ton/dia de lixo, dos quais, cerca de 10% é constituído de material plástico^[2,3].

Os problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelo lixo plástico têm levado a comunidade científica a refletir sobre possíveis alternativas para o problema. Para o gerenciamento do lixo plástico produzido em sociedade, a biodegradação é uma das alternativas que tem sido proposta.

A biodegradação consiste na degradação dos materiais poliméricos através da ação de organismos vivos. Segundo estabelecido pela *American Standard for Testing and Methods* (ASTM-D-883), polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural^[4]. Em geral, derivam desse processo CO₂, CH₄, componentes celulares microbianos e outros produtos.

O interesse em polímeros biodegradáveis tem crescido muito nos últimos anos, em nível mundial. Apesar disso, o alto custo de produção dos biodegradáveis em comparação aos plásticos convencionais ainda tem se constituído num problema para ser resolvido. A título de exemplificação, o polietileno apresenta um custo de produção médio da ordem de 0.9 a 1 US\$/kg, ao passo que os polímeros biodegradáveis apresentam um custo médio de produção na faixa de 5 a 8 US\$/kg^[3,5].

A maioria dos compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são poliésteres. Estes são polímeros contendo grupos funcionais ésteres em suas estruturas, que são facilmente atacadas por fungos através de hidrólise.

Os poliésteres podem oferecer uma grande variedade de propriedades, desde plásticos rígidos altamente cristalinos a polímeros dúcteis^[6]. As propriedades terapêuticas descobertas em certos poliésteres possibilitaram sua produção em escala industrial, principalmente na forma de fios para suturas e cápsulas de comprimidos^[7,8]. Entre os polímeros biodegradáveis

o mais conhecido é o poli-β-(hidroxibutirato) (PHB). Sua produção em grande escala acontece por um processo de fermentação bacteriana, sendo ainda um processo relativamente caro^[9].

O poli-(ε-caprolactona) (PCL) também tem sido estudado como substrato para biodegradação e como matriz em sistemas de liberação de drogas^[10,11]. O PCL é geralmente preparado pela abertura do anel de polimerização do ε-caprolactona^[6].

O PHB-V é um copolímero do hidroxibutirato com segmentos aleatórios de hidroxivalerato. Assim como no caso do PHB, o processo de produção do PHB-V é bacteriana. A concentração de valerato no copolímero pode causar uma variação tempo de degradação, de algumas semanas a vários anos^[12].

As estruturas químicas do PHB, PCL e do PHB-V estão representadas na Figura 1 (a), (b) e (c) respectivamente.

Além da estrutura química dos polímeros, há outros fatores^[13] que também influenciam a velocidade de degradação, como morfologia, cristalinidade, etc.

A ASTM tem proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação dos polímeros. Entre eles, destacamos a Determinação da Biodegradação Aeróbia dos Plásticos e Exposição dos Plásticos a um Ambiente Simulado de Solo^[14]. Esses métodos de análise da biodegradação aeróbia, propostos pela ASTM, são baseados no Teste de Sturm^[5]. Este tipo de ensaio é tido como sendo o mais confiável para a avaliação da biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo. A produção de CO₂ na biodegradação do polímero é considerada um parâmetro importante do processo. A produção de CO₂ em função do tempo constitui uma fase, mas não a única, para obtenção de informações sobre a biodegradação do polímero.

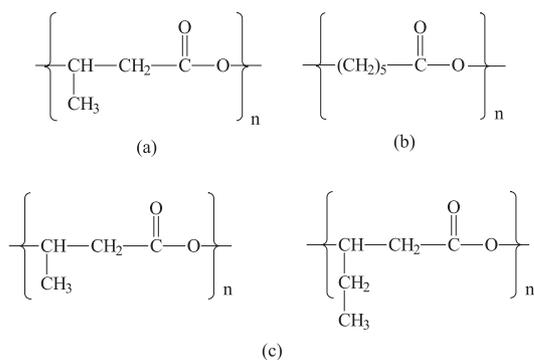


Figura 1. Estrutura química do (a) poli-β-(hidroxibutirato) (PHB), (b) poli-(ε-caprolactona) (PCL) e (c) poli-β-(hidroxibutirato-co-valerato).

Entre os meios propostos como inoculantes para a avaliação da biodegradação de polímeros encontramos: lodo ativado, solo compostado, composto orgânico, etc.

O composto orgânico é o produto final de um processo de compostagem utilizado como forma de reciclagem da matéria orgânica presente em resíduos sólidos urbanos. O processo de decomposição da matéria orgânica, por agentes microbianos naturalmente presentes, ocorre através de fermentação controlada em condições aeróbicas ou anaeróbicas, nas chamadas unidades ou usinas de compostagem. O composto orgânico (*húmus*) obtido contém macro e micronutrientes essenciais às plantas e, quando utilizado em solos, ajuda a melhorar as propriedades físico-químicas dos mesmos, favorecendo a produtividade vegetal, sendo indicado para aplicações e usos em horticultura, fruticultura, produção de grãos, reflorestamento, controle de erosão, entre outros^[14]. Neste trabalho, com o objetivo de compreender melhor o comportamento de três polímeros considerados biodegradáveis, avaliamos a biodegradação do PHB, do PHB-V e do PCL em composto orgânico, tomando-se como referência a Norma ASTM 6400-99–Especificação Padrão para Plásticos Compostáveis^[15].

Experimental

Materials

Os polímeros utilizados neste trabalho foram:

- Poli-β-(hidroxibutirato) (PHB) da safra 98/99, Lote 21, com massa molar 250.000 g/mol, 0,2% de nitrogênio e 0,66% em massa de cinza, e fornecido pela Copersucar (Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo) na forma de pó, sendo que o mesmo foi peneirado para obtenção do polímero com 10 mesh;
- Poli-β-(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V) da safra de 98/99, Lote 54, com massa molar de 150.000 g/mol, 5,5% de teor em massa de valerato, 0,09% de nitrogênio e 0,27% em massa de cinza, e fornecido pela Copersucar (Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo) na forma de pó, sendo que o mesmo foi peneirado para obtenção do polímero com 10 mesh;
- Poli-(ε-caprolactona) (PCL) do tipo P-767, com índice de fluidez de $(1,9 \pm 0,3)$ (ASTM D

1238), densidade de $1,14 \text{ g/cm}^3$, massa molar de 80.000 g/mol e fornecido pela Union Carbide do Brasil Ltda na forma de *pellet* e moído utilizando um moinho modelo TE-625 (Tecnal Equipamentos para Laboratórios Ltda., obtendo o polímero com uma granulometria de 10 mesh.

Composto Orgânico/Humus

O composto orgânico utilizado como meio inoculante foi fornecido pela Usina de Compostagem de Araraquara. O composto orgânico utilizado apresentou 18,7% de matéria orgânica, 10,4% de carbono orgânico total, 5,9% de umidade ($110 \text{ }^\circ\text{C}$) e pH 8,6.

Biodegradação

Para o monitoramento da produção de CO_2 na biodegradação aeróbia dos três polímeros em solo compostado, foram montados quatro sistemas similares ao mostrado na Figura 2, um para cada polímero analisado e um quarto somente com a amostra do composto orgânico (amostra denominada de controle ou “branco”). Em cada uma das três primeiras montagens, um tipo de polímero em estudo foi colocado no recipiente B (reator), imerso em amostras de composto orgânico com a seguinte proporção: 600 g do húmus, 100 g do polímero e 700 mL de água destilada. A biodegradação pode ser considerada volumétrica, uma vez que os polímeros utilizados se apresentavam na forma de pó, facilitando assim a ação dos microorganismos sobre os mesmos.

O reator foi mantido a uma temperatura de $(58 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C})$, por um sistema de aquecimento, conforme determinado pela norma referenciada. A temperatura da mistura foi monitorada em intervalos de 24 h, fazendo-se os ajustes do sistema de aquecimento quando necessário.

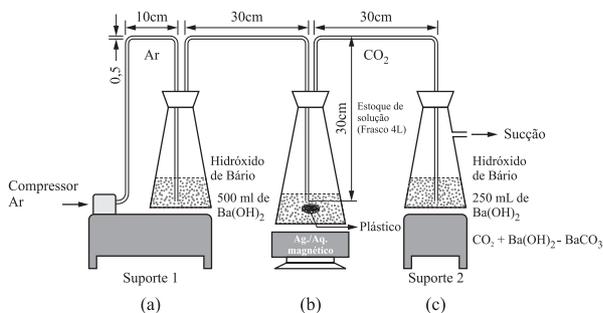


Figura 2. Sistema de reator biorgânico.



Figura 3. Um dos sistemas utilizados no ensaio.

Para se evitar a entrada de dióxido de carbono CO_2 (originário do compressor) no reator, foi colocado no recipiente A uma solução contendo 500 mL de água destilada e 2 g de hidróxido de bário, Ba(OH)_2 . O hidróxido, uma vez reagindo com o CO_2 , garante que o ar introduzido no recipiente B esteja desprovido de dióxido de carbono.

No processo proposto, o CO_2 gerado na biodegradação do polímero no recipiente B, foi coletado no recipiente C, também contendo solução de Ba(OH)_2 , formando carbonato de bário, BaCO_3 . Nesse último recipiente, foram acrescentados 250 mL de água destilada com uma quantidade de hidróxido de bário que variou, diariamente, de 2 a 12 g, dependendo do aumento ou redução da velocidade de biodegradação do polímero. Para os períodos de biodegradação mais acentuada, adicionou-se uma maior quantidade de hidróxido devido ao aumento da quantidade de CO_2 produzido.

O monitoramento do sistema foi realizado durante 54 dias, a cada 24 horas. Por retrotitulação com ácido clorídrico HCl , 0,05 mol/L, a quantidade de CO_2 produzida na biodegradação e coletada no recipiente C era então determinada.

Na Figura 3, está mostrado um dos sistemas completos utilizados no ensaio.

Análise Térmica - DSC

As análises térmicas do PHB, do PCL e do PHB-V foram realizadas com um Calorímetro (NETZSCH - DSC 204), sob uma atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Dois ciclos de aquecimento foram realizados para cada amostra. As amostras de PHB e PHB-V foram primeiramente aquecidas da temperatura ambiente a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, para se eliminar as histórias térmicas das amostras, e

então resfriadas à temperatura ambiente e imediatamente aquecidas a 200 °C. Para o PCL as temperaturas usadas foram 80 °C e 100 °C, respectivamente.

Todas as análises em DSC foram realizadas em duplicata e as curvas térmicas consideradas são referentes ao segundo aquecimento.

Os valores de cristalinidade foram obtidos utilizando os seguintes valores da entalpia de fusão para os materiais 100% cristalinos: $\Delta H_{0\text{PHB}} = 146,0 \text{ J/g}$, $\Delta H_{0\text{PCL}} = 81,6 \text{ J/g}$ e $\Delta H_{0\text{PHB-V}} = 146,0 \text{ J/g}$.

Resultados e Discussão

Na Figura 4 estão mostrados os resultados obtidos após 54 dias de monitoramento da massa de CO₂, em gramas, coletada em função do tempo, em dias, para os três polímeros ensaiados, sendo descontada a massa de CO₂ produzida pelo húmus (branco).

Os resultados para o quarto sistema (branco) não estão mostrados na Figura 4, visto que este branco foi necessário apenas para se avaliar a quantidade de CO₂ produzida por materiais orgânicos já contidos no húmus. O procedimento foi idêntico ao utilizado nos três outros sistemas^[15,16].

Conforme ilustra a Figura 5, pode-se perceber que durante o ensaio ocorreu a formação de um lodo com grande quantidade de fermentação.

Os valores de pH após realização dos experimentos avaliando a biodegradação foram medidos e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Conforme pode ser observado na Tabela 1, os valores do pH não variaram, quando comparados com os valores iniciais, exceto para o recipiente contendo o PHB-V. Nesse caso, a variação do pH provavelmente se deve ao acúmulo de ácidos orgânicos causados pela degradação dos materiais orgânicos já contidos no húmus^[17], ou da degradação hidrolítica dos polímeros^[12].

As curvas obtidas por DSC para os três polímeros, PHB, PCL e PHB-V, estão mostradas na Figura 6.

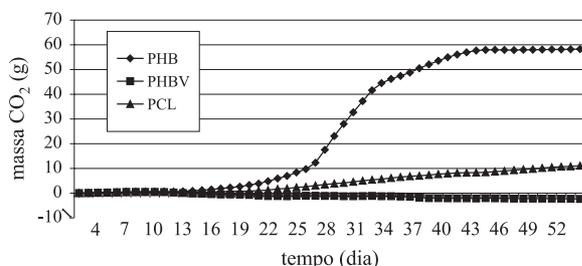


Figura 4. Massa de CO₂ coletado em função do tempo.



Figura 5. Ilustração do reator de biodegradação usado para o ensaio.

Na Tabela 2 estão representados a temperatura de fusão, o calor de fusão e a cristalinidade para os três polímeros, também obtidos por DSC.

Pelo comportamento das curvas apresentadas, na Figura 4, constatou-se que o polímero que apresentou maior velocidade de degradação foi o PHB, principalmente no intervalo de 27 a 40 dias de exposição, conforme ilustrado também na Tabela 3. Nesse período, a velocidade de biodegradação (v), medida em gramas de CO₂ por dia, foi de 2,72 g/dia.

Pode-se observar também, na Figura 4, três períodos bem distintos de velocidades de degradação do PHB. Uma fase inicial, em que a velocidade de formação de CO₂ é lenta, uma segunda fase na qual ocorre um aumento acentuado da velocidade de formação de dióxido de carbono, e uma terceira em que ocorre uma estabilização desta produção de CO₂ para este polímero, conforme os resultados apresentados na Tabela 3. Neste último período, o PCL ainda

Tabela 1. Valores de pH após o ensaio de biodegradação (54 dias).

	PHB	PCL	PHB-V	Branco
pH	8,2	8,0	5,1	8,6

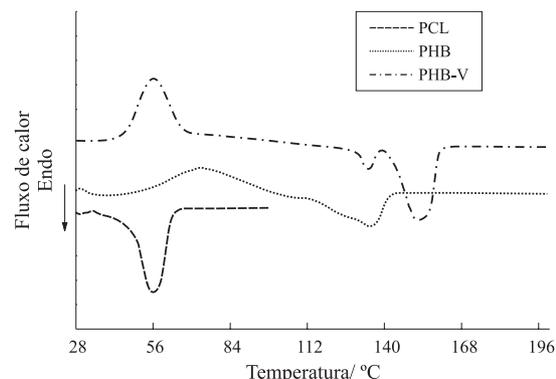


Figura 6. Curvas de DSC do PHB, PCL e PHB-V.

Tabela 2. Temperatura de Fusão, Calor de Fusão e Cristalinidade do PHB, PCL e PHB-V

	Temperatura de Fusão (°C)	Entalpia de Fusão (J/g)	Cristalinidade (%)
PHB	179,9	104,9	71,9
PCL	68,5	82,2	58,9
PHBV	152,0	58,1	39,8

Tabela 3. Ilustração da velocidade de biodegradação de PHB, PCL e PHB-V.

	PHB	PCL	PHB-V
Período (dia)	v (g/dia)	v (g/dia)	v (g/dia)
10 a 26	0,66	0,15	-0,09
27 a 40	2,72	0,35	-0,08

apresentou uma leve formação de dióxido de carbono.

O PCL apresentou uma menor velocidade média de degradação em relação à registrada pelo PHB. Apesar do aumento da velocidade de biodegradação do PCL, durante os 40 dias iniciais, os valores encontrados são considerados muito baixos.

A amostra de PHB-V não apresentou degradação, conforme observado na Figura 4 e na Tabela 3, provavelmente devido à acidez final do meio. Neste caso, a condição em pH = 5,1 deve ter inibido a atividade dos microorganismos responsáveis pela biodegradação, além de não favorecer a reação de hidrólise do éster, que é uma etapa de suma importância na biodegradação. Acredita-se que o húmus ficou neste pH pois não ocorreu a formação de enzimas pelos microorganismos.

Vale a pena ressaltar que as diferenças na biodegradação destes materiais podem ser atribuídas aos diferentes valores de cristalinidade dos polímeros e às estruturas químicas dos mesmos.

Conclusões

O trabalho mostrou que o PHB foi o polímero que mais biodegradou, enquanto que não foi percebido uma grande produção de dióxido de carbono para o PHB-V. O PCL foi o polímero que apresentou uma biodegradação menos acentuada.

Os valores de cristalinidade mostram uma maior dificuldade de orientação das cadeias para o PHB-V quando comparado com o PHB e com o PCL, devido à

sua estrutura ramificada. Apesar da baixa cristalinidade do PHB-V, este não apresentou uma grande degradação. A existência de uma maior ramificação pode ter impedido a hidrólise deste material.

No caso do PCL, a baixa biodegradação deve-se principalmente à estrutura formada por grupos CH₂ que apresentam uma maior força de ligação, à ausência de carbonos terciários, além do valor da cristalinidade obtido.

O ensaio de biodegradação se mostrou viável, visto que é um processo acelerado, ou seja, na temperatura de 58 °C e em curto espaço de tempo é possível obter o comportamento os materiais quanto a biodegradação.

Agradecimentos

Os autores, em especial Derval dos Santos Rosa, agradecem à FAPESP pelo apoio recebido no processo 1.999/10716-4 e às empresas Union Carbide do Brasil Ltda. e PHB do Brasil pelo fornecimento das matérias-primas.

Os autores agradecem também ao LCAM da USF pelo uso do equipamento de termoanálise fornecido pela FAPESP.

Referências Bibliográficas

- Huang, S. J. in "Comprehensive Polymer Science", Eastmond, G. C.; Ledwith, A.; Russo, S.; Sigwalt, P. (eds), Pergamon Press, Oxford, vol. 6, p. 597, (1989).
- Canto, E. L. - Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?, Editora Moderna, São Paulo, (1999).
- Gomes, J. G. C.; Bueno Netto, C. L. - Produção de Plásticos Biodegradáveis por Bactérias, Rev. Bras. Eng. Quim., 17, p. 24-29, (1997).
- Raghavan, D. - Polym. Plast. Technol. Eng., 42 (1), p. 41-63, (1995).
- Rosa, D. S.; Franco, B. L. M. - Análise do Desenvolvimento de Dióxido de Carbono de Polímeros Biodegradáveis quando Submetidos a Lodo Ativado, 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, p. 1241, (1999).
- Chandra, R. and Rustgi, R. - Progr. Polym. Sci., 23, 1273-1335, (1998).

7. Vert, M. - Polyvalent polymeric drug carriers, in: S. Buck (Ed.), *CRC Critical Review – Therapeutic Drug Carriers Systems*, CRC Press, Boca Raton, 2, 291-327, (1986).
8. Langer, R.; Cima, L. G.; Tamada, J. A. and Wintwrmantel, E. - *Biomaterials*, 11, 738, (1990).
9. Chiellini, E. & Solaro, R. - “Biodegradable Polymeric Materials – *Advanced Materials*”, V. 8, n.º 4, (1996).
10. Pitt, C. G., Marks, T. A. and Schindler, A. - in *Controller Release of Bioactive Materials*, ed. R. Baker, Academic Press, New York, p.9, (1980).
11. Pitt, C. G.; Chasaldo, F. J.; Hibionada, J. M.; Klimas, D. M. and Marks, T. A. and Schindler, A. - *Appl. Polym. Sci.*, 28, 3779, (1981).
12. Scott, G. & Gilead, D. - *Degradable Polymers*, Chapman 7 Hall, London, (1995).
13. Mano, E. B. & Mendes, L. C. - *Introdução a Polímeros*, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, (1999).
14. Neto, J. T. P. - *Manual de Compostagem*, Unicef, Belo Horizonte, p. 17-22, (1996).
15. ASTM Designation D 6400 – 99, *Standard Specification for Compostable Plastics*, (1999).
16. ASTM Designation D 5338 – 98, *Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions*, (1998).
17. Ohtaki, A.; Sato, N. and Nakasaki, K. - *Biodegradation of poly-ε-caprolactone under controlled composting conditions*, *Polymer Degradation and Stability*, 61, 499-505, (1998).

Recebido: 10/08/01

Aprovado: 07/10/02