

AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS DE PHB/PP-g-MA/VERMICULITA

P. J. P. de Mesquita¹, D. de L. A. C. S. Andrade², T. S. Alves^{3*}, R. Barbosa³

¹ Universidade Federal do Piauí – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Teresina – PI.

² Universidade Federal de Campina Grande – Pesquisadora UFCG Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Campina Grande, PB.

³ Universidade Federal do Piauí – Curso de Ciência dos Materiais/CCN e Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Teresina – PI, Email: tsaeng3@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o processo de biodegradação de bionanocompósitos PHB/PP-g-MA/argila. Foram preparados filmes com composições de 5% PP-g-MA e 3% argila (BIO5); e 2,5% PP-g-MA e 3% argila (BIO2,5). O ensaio de biodegradação foi realizado conforme a norma ASTM G 160-03 por um período de 86 dias. A avaliação da biodegradação foi realizada por microscopia óptica (MO), perda de massa, FTIR e DRX. Os bionanocompósitos apresentaram mudança de coloração e aparecimento de fissuras. Quanto a perda de massa, o sistema BIO2,5 apresentou perda de 22,5% e o BIO5 25,9%, para 86 dias de exposição em solo simulado. Observou-se também por FTIR redução acentuada na intensidade da banda correspondente aos grupos C=O, indicando que o ataque microbiano promoveu a clivagem das ligações do grupo éster. Por DRX, observou-se diminuição na intensidade dos picos e alargamentos dos mesmos com o aumento do tempo de exposição, comprovando o comportamento biodegradativo dos bionanocompósitos.

Palavras-chave: bionanocompósitos, biodegradação, PHB.

1. INTRODUÇÃO

A biodegradação tem sido uma característica fundamental para os materiais poliméricos dentro do quadro de desenvolvimento sustentável. No início, os polímeros eram em sua maioria não biodegradáveis, no entanto hoje, certas aplicações requerem produtos com biodegradabilidade real devido ao acúmulo exacerbado de produtos plásticos no meio ambiente ⁽¹⁾.

Segundo a *American Standard for Testing and Methods* (ASTM-D-883), polímeros biodegradáveis são polímeros que se degradam primariamente devido a ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural.

Em geral, são produzidos nesse processo CO_2 , CH_4 , componentes celulares microbianos e outros produtos ⁽²⁾.

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 ⁽²⁾.

A biodegradabilidade do PHB tem sido investigada em diversos ambientes desde o solo, lagos, rios, aterros, água do mar, dentre outros. Como principal resultado, observa-se que a taxa de biodegradação depende de fatores como temperatura, umidade, pH e disponibilidade de nutriente, bem como se relaciona com a cristalinidade, composição, aditivos e área superficial ⁽¹⁾.

Dentre os métodos propostos para avaliação da biodegradação, se destaca a norma ASTM G 160-03 que avalia a susceptibilidade microbiológica de um material não metálico quando em contato com o ambiente natural do solo. Esta prática é destinada para avaliação de materiais sólidos através da exposição de filmes ou placas do material termoplástico em solo previamente preparado com monitoramento da biodegradação através da perda de massa e inspeção visual.

Neste estudo, foi avaliado a biodegradação de bionanocompósitos de PHB/PP-g-MA/vermiculita expostos ao solo simulado, conforme a norma ASTM G 160-03. O acompanhamento da biodegradação foi através das análises de microscopia óptica (MO), perda de massa, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Difração de raios-X (DRX).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O polímero biodegradável utilizado foi o poli (3-hidroxibutirato) fornecido pela PHB Industrial S/A - São Paulo; a argila vermiculita (VMT) na forma expandida foi fornecida pela Mineração Pedra Lavrada – Paraíba. A organofilização da VMT foi realizada com o sal cloreto de estearil dimetil amônio, comercialmente conhecido como Praepagen WB[®]; o compatibilizante utilizado foi o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA), Polybond 3200, fornecido pela Crompton – Aditivos para Olefínicos e Estirênicos – São Paulo/SP; o solo foi preparado segundo a norma ASTM G 160-03. Os sistemas foram expostos durante tempo de 14, 28 e 86 dias.

2.2 Métodos

2.2.1 Organofilização e Preparo dos filmes

A organofilização da argila foi realizada de acordo com procedimentos da literatura ⁽³⁾.

Os bionanocompósitos foram preparados em extrusora monorosca modelo AX-16 da AX Plásticos. Foram preparados filmes com composições de 5% PP-g-MA e 3% argila (BIO5) e 2,5% PP-g-MA e 3% argila (BIO2,5), moldados por compressão em prensa hidráulica MH-08-MN da MH Equipamentos Ltda.

2.2.2 Caracterizações

As análises por microscopia óptica foram realizadas em microscópio óptico modelo da Lederer & Avancini, com aumento de 10 X (100 micrômetros).

A perda de massa foi calculada conforme a Equação A. Onde M_0 é a massa em gramas da amostra antes do ensaio de biodegradação e M_f a massa em gramas após o período de exposição ao solo.

$$\frac{M_0 - M_f}{M_0} \times 100 \quad (A)$$

Para a espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizado um espectrômetro SPECTRUM 400 (FT-IR/FT-NIR) da Perkin Elmer com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . E para a difração de raios – X foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD 6000 operando na faixa angular (2θ) entre 1,5° a 30° utilizando $\text{CuK}\alpha$ como radiação incidente e $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia Óptica - MO

Os indícios utilizados para descrever os efeitos da degradação incluem a rugosidade da superfície, formação de fissuras, de fragmentação, alterações na cor ou formação de biofilmes na superfície. Estas alterações demonstram a presença de um processo de biodegradação em condições de metabolismo, e o parâmetro de alterações visuais já pode ser usado como um primeiro sinal de qualquer ataque microbiano ⁽⁴⁾.

A Fig. 1 ilustra as micrografias dos filmes do BIO2,5 e BIO5 para o período de exposição de 14, 28 e 86 dias. Foi observada nas micrografias e no aspecto visual que a degradação ocorreu predominantemente na superfície das amostras, isto porque a degradação enzimática procede na superfície do substrato que sofre então erosão superficial ⁽⁵⁾. Essas alterações são de melhor visualização devido a menor espessura dos filmes, é possível observar também que para ambos a degradação está mais acentuada aos 86 dias em comparação com os demais períodos de exposição.

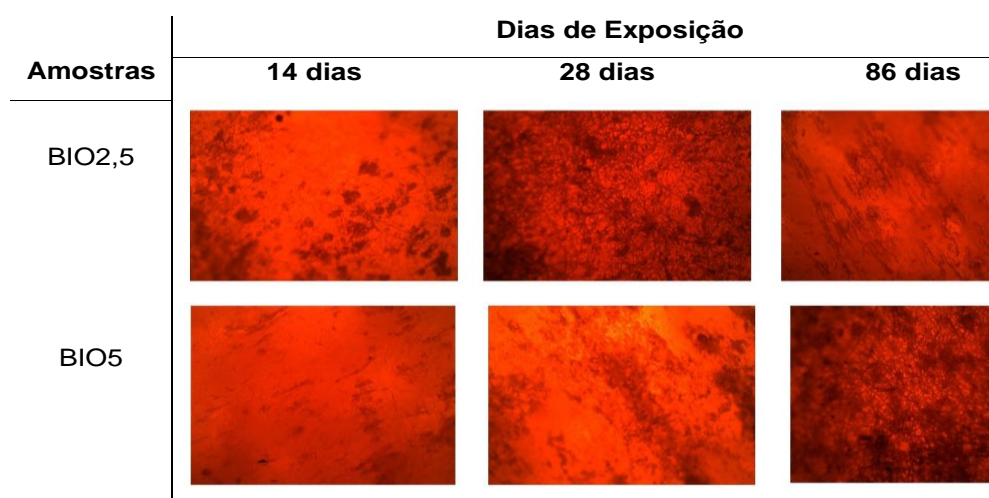


Fig.1: Micrografia óptica para filmes após ensaio de biodegradação.

3.2 Perda de Massa

Após serem submetidas ao teste de biodegradação em solo simulado foi determinada a perda de massa conforme Eq. (A). A Tab. 1 apresenta os valores médios e a estimativa do desvio padrão para a perda de massa dos filmes do PHB e dos bionanocompósitos BIO2,5 e BIO5 submetidos ao teste.

Para os bionanocompósitos foi observado que as perdas de massa durante os 86 dias de exposição superam as do PHB, onde para BIO2,5 tem-se 22,5% de perda e para BIO5 25,9%. Observa-se também que conforme aumenta o tempo em contato com o solo aumenta-se a quantidade de perda de massa do material. Este comportamento provavelmente representa o efeito catalítico da argila, que por sua vez acelera a biodegradação do material.

Tab. 1: Variação percentual da perda de massa do PHB puro e dos bionanocompósitos.

Amostras	14 dias (%)	28 dias (%)	86 dias (%)
PHB Puro	1,37 ± 0,26	4,35 ± 0,86	17,8 ± 0,64
BIO2,5	2,38 ± 0,88	4,99 ± 0,62	22,5 ± 0,24
BIO5	2,37 ± 0,26	5,73 ± 0,60	25,9 ± 0,67

3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

A Fig. 2 ilustra os espectros de infravermelho para os bionanocompósitos antes do ensaio de biodegradação e após decorridos 14, 28 e 86 dias de exposição. Observa-se diminuição acentuada na intensidade da banda de 1718 cm^{-1} (C=O), indicando que o ataque microbiano promoveu a clivagem das ligações do grupo éster. Observa-se também a diminuição da banda 1054 cm^{-1} , referente à ligação C-O e o desaparecimento das bandas dos grupos C-H em 2975 e 2930 cm^{-1} , fato ocasionado pela biodegradação, confirmando a ação dos microrganismos nas reações hidrolíticas dos grupos ésteres e quebras oxidativas da cadeia polimérica.

Observa-se também que para BIO2,5 após 14 dias de exposição há o aparecimento de bandas em 2375 e 2356 cm^{-1} podendo ser característico de ácidos carboxílicos associados, ou deformação axial de $\text{C}\equiv\text{C}$ (acreditando-se em possíveis rearranjos moleculares sofridos logo após a cisão homolítica do fragmento). Esta mesma banda torna a surgir em BIO5 aos 14 dias de exposição ao solo.

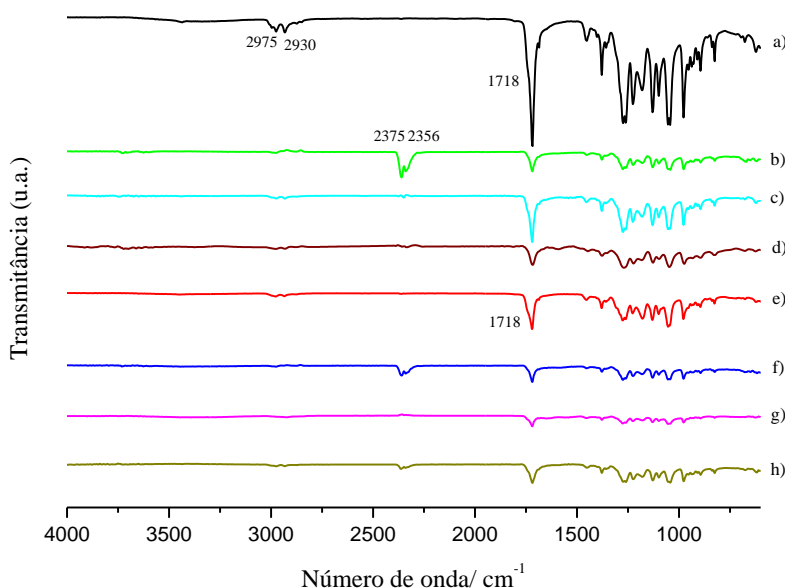


Fig.2: Espectros de infravermelho dos bionanocompósitos a) BIO2,5 antes do ensaio, b) BIO2,5 após 14 dias, c) BIO2,5 após 28 dias, d) BIO2,5 após 86 dias, e) BIO5 antes do ensaio, f) BIO5 após 14 dias, g) BIO5 após 28 dias e h) BIO5 após 86 dias.

3.4 Difração de Raios X - DRX

Os perfis de difração para os bionanocompósitos estão ilustrados na Fig. 3. Observa-se através dos difratogramas que a fração mais amorfa se encontra nas amostras com 86 dias de exposição em solo simulado. No entanto, com apenas 14 dias de ensaio já é possível perceber significativa diminuição na intensidade dos picos para todas as amostras. Este comportamento surge devido à fase amorfa possuir maior taxa de degradação devido a maior mobilidade das cadeias, conseqüentemente os bionanocompósitos após o período de exposição ao solo simulado tendem a se tornar cada vez mais amorfos ⁽⁶⁾.

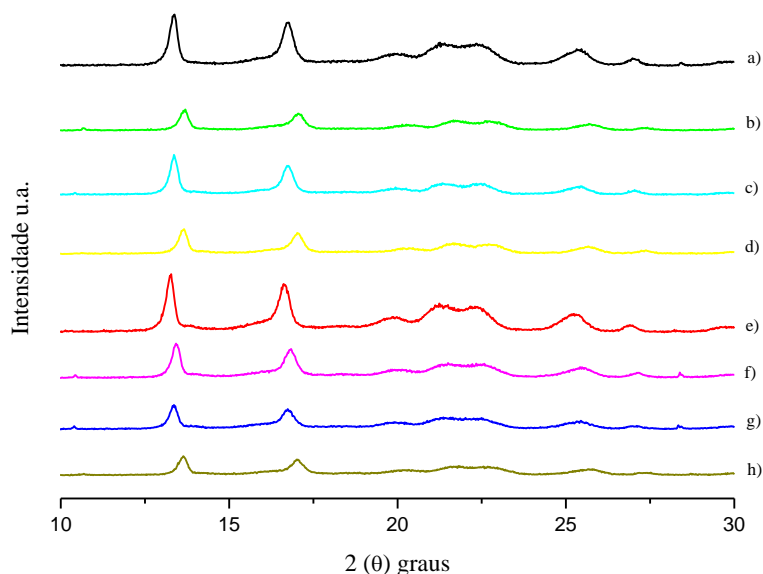


Fig.3: Difractogramas de raios-X dos bionanocompósitos a) BIO2,5 antes do ensaio, b) BIO2,5 após 14 dias, c) BIO2,5 após 28 dias, d) BIO2,5 após 86 dias, e) BIO5 antes do ensaio, f) BIO5 após 14 dias, g) BIO5 após 28 dias e h) BIO5 após 86 dias.

4. CONCLUSÕES

Os bionanocompósitos apresentaram mudança de coloração e aparecimento de fissuras. Quanto a perda de massa, o sistema BIO5 apresentou maiores valores. Observou-se também por FTIR redução acentuada na intensidade da banda correspondente aos grupos C=O, indicando a clivagem das ligações do grupo éster. Por DRX observou-se diminuição na intensidade dos picos e alargamentos dos mesmos, comprovando o comportamento biodegradativo dos bionanocompósitos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEPI pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho, à empresa PHB industrial S/A pela doação da matriz polimérica e a Pós-Graduação em Ciência dos Materiais/UFPI. Agradecem também ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados/CCN/UFPI e a UFCG pela concessão do espaço para a realização dos procedimentos experimentais.

REFERÊNCIAS

- (1) EUBELER, J. P., ZOK, S., BERNHARD, M., KNEPPER, T. P. Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures. ***Trends in analytical Chemistry***, v. 28, n. 1, p. 84-100, 2009.
- (2) ROSA, D. S., CHUI, Q. S. H., FILHO, R. P., AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v.12, n.4, p. 311-317, 2002.
- (3) BARBOSA, R. ***Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno***. 2009, 157p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande.
- (4) SHAH, A. A., HASAN, F., HAMEED, A., ANMED, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. ***Biotechnology Advances***, 26, 246-265.
- (5) HERZOG, K.; MULLER, R.J.; DECKWER, W.D. Mechanism and kinetics of the enzymatic hydrolysis of polyester nanoparticles by lipases. ***Polymer Degradation and Stability, Inglaterra***, v. 91, n. 10, p. 2486-2498, 2006.
- (6) CANETTI, M., URSO, M., SODOCCO, P. Influence of the morphology and of the supermolecular structure on the enzymatic degradation of bacterial poly(3-hydroxybutyrate). ***Polymer***, v. 40, n. 10, p. 2587-2594, 1999.

EVALUATION OF BIODEGRADATION OF BIONANOCOMPOSITES OF PHB/PP-g-MA/VERMICULITE

ABSTRACT

In this work, we evaluated the process of biodegradation of PHB bionanocomposites/PP-g-MA/clay. Films were prepared with compositions of 5% PP-g-MA and 3% clay (BIO5); and 2.5% PP-g-MA and 3% clay (BIO2.5). The biodegradation test was conducted according to ASTM G 160-03 for a period of 86 days. The evaluation of biodegradation was performed by optical microscopy (MO), loss of mass, FTIR and XRD. The bionanocomposites presented change of coloration and appearance of fissures. As for loss in mass in the system presented loss of BIO2,5 22.5% and 25.9% BIO5, for 86 days of simulated soil exposure. We also observed by FTIR sharp reduction in intensity of the band corresponding to the C = O groups, indicating that the microbial attack promoted cleavage of the ester group links. By XRD, reduction in the intensity of the peaks and enlargements of the same with increasing exposure time, proving the biodegradation behavior of bionanocomposites.

Keywords: bionanocomposites, biodegradation, PHB.