Biodegradação de polímeros e compósitos poliméricos

Sabrina Ristow (Fundação Araucária), Luís Antonio Pinheiro (Orientador), e-mail: lapinheiro7@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Engenharia de Materiais.

Palavras-chave:
Biodegradação, polímeros, modificações químicas.

Resumo
Neste trabalho foram produzidos 50 filmes de polietileno de alta densidade (PEAD) e 50 filmes de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Posteriormente deixou-se estas submersas em terra (retirada próxima a refinaria de petróleo REPAR – Araucária – PR, pois lá possui a fabricação do gás propano, uma das matérias primas do Polietileno) retirando 10 amostras por semana, totalizando um período de 10 semanas até a retirada de todas as amostras. Realizou-se as caracterizações, estas foram: perda de massa e análise exploratória diferencial. Finalizou-se com a análise dos dados obtidos e comparação com a literatura

Introdução

O processo degradativo leva os materiais poliméricos a sofrer um conjunto de modificações químicas, causadas por agentes físicos e/ou químicos, atuantes durante todas as fases da vida do material, como na síntese, processamento e uso (CALLISTER, 2006). Dada a principal propriedade da grande maioria dos polímeros - durabilidade – um sério problema acompanha o homem contemporâneo: a enorme quantidade de lixo produzido nas comunidades sociais, principalmente nos grandes centros urbanos, podendo levar mais de uma centena de anos para se decompor, resultando em problemas ambientais (COSTA *et al*, 2015).

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 (CANEVAROLO, 2002). Polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural (DRUMMOND *et al,* 2000). Em geral derivam desse processo CO2, CH4, componentes celulares microbianos e outros produtos (COUTINHO *et al,* 2003).

Materiais e Métodos

Os materiais utilizados foram polímeros comerciais de polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade linear – copolímero eteno e 1-buteno (PEBDL) grade LL4400SFC, utilizado no segmento de fios e cabos.

O processo biodegradativo envolveu a digestão do polímero por parte dos microrganismos presentes no meio, levando a uma perda de massa do material e mudança em sua estrutura. Posteriormente, os materiais biodegradados foram caracterizados para avaliar-se modificações químicas e estruturais sofridas. Estas caracterizações compreenderam: perda de massa e análise exploratória diferencial (DSC-60, Shimadzu). As condições de análise do DSC foram: taxa de aquecimento e resfriamento em 10°C por minuto variando a temperatura de 40°C até 200°C, sendo utilizados os dados da segunda corrida.

Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade (Xc) das amostras testadas, foi utilizado a fórmula:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\ \%$$

Onde Xc: grau de cristalinidade
ΔHm: entalpia de fusão experimental (J/g)
ΔH°m: entalpia de fusão supondo polímero 100% cristalino (J/g)
A entalpia de fusão do polietileno, segundo o livro Ciência dos Polímeros – Sebastião V. Canevarolo Jr. é dada por ΔH°m= 290 J/g, onde 1 cal=4,184 J.

Resultados e Discussão

Tabela 1- Valores obtidos através da perda de massa referente as amostras de PEAD em gramas.

Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7	Semana 8	Semana 9	Semana 10
0	0,0006	0,0006	-0,0002	-0,0006	-0,0004	0	-0,0004	-0,0002	0,0004

Fonte: A Autora.

Analisou-se que na semana 1 e semana 7 não se obteve variação de perda de massa. Já nas semanas 2 e semana 3 a variação média foi de 0,0006 gramas. Nas semanas 4, 5, 6, 8 e 9 as variações foram negativas, podendo ter ocorrido um ganho de massa devido ao acúmulo de terra e/ou formação de biofilme nas amostras. Na semana 10 a variação de massa foi de 0,0004 gramas. Contudo as variações positivas obtiveram valores muito baixos e insignificantes, estes podem ser da calibração e variação da balança.

Tabela 2- Valores obtidos na análise do DSC referentes a segunda corrida, de Tf, Xc, Tc e Tonset para as amostras PEAD de todas as semanas.

Semanas	Tf (°C)	Xc (%)	Tc (°C)	Tonset (°C)
1	137,72	65,82	111,24	118,49
2	136,56	63,90	112,51	118,77
3	137,63	75,00	111,77	118,47
4	136,82	76,91	112,15	118,54
5	136,26	72,02	112,70	118,96
6	136,76	68,12	112,76	119,03
7	136,49	74,58	112,74	119,00
8	136,47	76,91	112,81	119,12
9	135,76	70,92	113,04	119,36
10	137,40	70,02	111,77	118,63

Fonte: A Autora.

A variação de Temperatura de Fusão (Tf) não foi relativa ao processo de biodegradação. Segundo o estudo realizado por J. G. Fatou e L. Mandelkern et. al., a temperatura de fusão pode variar de 136,2°C até 138,5°C se a massa molar viscosimétrica média estiver entre 12.500 g/mol a 1.300.000 g/mol, conclui-se que não se pode caracterizar a biodegradação apenas pela temperatura de fusão, pois os dados obtidos estão entre os da literatura.

Houve uma variação nas taxas de cristalinidade (Xc) de cada amostra, sendo que a maior taxa relacionada a semana 4 foi de 76,91% e a menor taxa relacionada a semana 2 foi de 63,90%.

As diferenças nos dados da temperatura de cristalização (Tc) e do início de cristalização (Tonset) não foram significativas, pois os valores oscilaram menos que 2% em ambos os processos.

Tabela 3- Valores obtidos através da perda de massa referente as amostras de PEBDL em gramas.

Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6	Semana 7	Semana 8	Semana 9	Semana 10
0	0,0002	0,0002	0,0006	0,0006	0,0002	-0,0006	-0,0002	0,0004	-0,0012

Fonte: A Autora.

Analisou-se que na semana 1 não ocorreu variação na perda de massa. Já nas semanas 2, 3, e 6 a variação foi de 0,0002 gramas. Nas semanas 4, 5 e 9 a diferença foi um pouco maior, porém não significante pois a escala está na grandeza de -4. Nas semanas 7, 8 e 10 as perdas foram negativas devido ao acúmulo de terra e/ou formação do biofilme, destaca-se a semana 10 com a maior variação de massa -0,0012 gramas.

Tabela 4- Valores obtidos na análise do DSC referentes a segunda corrida, de Tf, Xc, Tc e Tonset para as amostras PEBDL de todas as semanas.

Semanas	Tf (°C)	Xc (%)	Tc (°C)	Tonset (°C)
1	111,36	36,94	94,51	98,26
2	111,47	39,37	95,36	98,71
3	112,32	35,04	93,63	98,13
4	112,13	34,80	94,61	98,43
5	112,73	35,04	94,55	98,36
6	111,83	39,28	95,20	98,66
7	112,18	35,87	93,31	97,53
8	111,40	37,48	94,07	98,08
9	112,28	32,57	93,11	97,28
10	111,87	34,57	94,16	97,81

Fonte: A Autora.

A variação de temperatura de fusão (Tf) para o PEBDL copolímero eteno e 1-buteno não foi encontrada na literatura, contudo ambos PEAD e PEBDL são poliolefinas, podendo concluir que a pequena variação da temperatura de fusão está aceitável.

As diferenças nas taxas de cristalinidade (Xc) não foram significantes, pois foram muito pequenas.

A temperatura de cristalização (Tc) e início de cristalização (Tonset) não obtiveram variações significativas, sendo assim não houve modificações na estrutura das amostras.

Conclusões

A pesquisa desenvolvida obteve bons resultados, conclui-se que a técnica análise de peso não foi suficiente para confirmar se houve formação de biofilme nas amostras, para melhor clareza seria necessário a realização do teste ângulo de contato analisando então se a amostra se tornou hidrofílica ou continuou hidrofóbica.

A diferença de temperatura de início de cristalização de ambas as amostras não fora significante. Ocorreu variação de cristalinidade nas amostras de PEAD, onde a maior taxa foi de 76,91% e a menor taxa foi de 63,90%, já a cristalização nas amostras de PEBDL não houve variância.

Agradecimentos
Ao CNPq pelo auxílio financeiro, á UEPG, ao meu orientador Luís Antonio Pinheiro e ao mestrando Maurício Selonke pelo ensino e dedicação junto ao desenvolvimento da pesquisa.

Referências
CALLISTER, William D. Jr. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**: uma abordagem integrada. 2° ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1° ed. São Paulo: Arthiber, 2002.
COSTA, Helson Moreira da; RAMOS, Valéria Dutra; ANDRADE, Mônica Calixto de. Análise térmica e propriedades mecânicas de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD). **Instituto Politécnico**, Rio de Janeiro, p. 1-7, jul. 2015.
COUTINHO, Fernanda M. B.; MELLO, Ivana L.; MARIA, Luiz C. de Santa. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
DRUMMOND, Kate M.; HOPEWELL, Jeferson L.; SHANKS, Robert A. Crystallization of Low-Density Polyethylene and Linear Low-Density Polythylene-Rich Blends. **Polymer Technology Centre**. Austrália, p. 1-8, fev. 2000.