
ESTUDO DA BIODEGRADABILIDADE DE POLÍMEROS POR MEIO DO RESPIRÔMETRO DE BARTHA

Fernanda B. Ambrosio*
Douglas A. Alves**
Guilhermino J. M. Fechine***

Resumo

Um dos métodos mais utilizados para avaliar a biodegradabilidade de polímeros é o método respirométrico, ou seja, aquele que quantifica a emissão de CO₂ de um polímero na presença de micro-organismos e oxigênio. Neste trabalho, foi efetuado um estudo para verificar a viabilidade da utilização do respirômetro de Bartha como método para análise da biodegradação de um polímero por meio de emissão de CO₂. Dois tipos de filmes poliméricos foram usados, polietileno de baixa densidade (PEBD) e poli(3-hidroxibutirato) (PHB). Após nove semanas de incubação, o filme de PEBD não sofreu nenhum tipo de alteração significativa, enquanto o filme de PHB foi completamente mineralizado. Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir a adequação do uso do respirômetro de Bartha como aparelho para avaliar a biodegradabilidade de polímeros.

Palavras-chave: Biodegradabilidade de polímeros, respirômetro de Bartha, degradação de polímeros.

* Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM).

** Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM).

*** Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM).

1 INTRODUÇÃO

O surgimento dos plásticos está relacionado com a necessidade da descoberta de novos materiais para o uso diário com maior durabilidade e com diversas maneiras de utilização em razão de suas propriedades, sua versatilidade e seu preço.

De 1940 até hoje, os materiais plásticos mais usados são polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poli(tereftalato de etileno) (PET) que, apesar desse grande uso, geram dois grandes problemas. Primeiramente, grande parte da matéria-prima desses plásticos é obtida do petróleo, fonte não renovável, diferentemente de outros novos polímeros que podem ser obtidos de fontes renováveis, como a cana-de-açúcar, a família dos poli(hidroxialcanoatos). Outro fato preocupante é que a maioria dos plásticos obtidos do petróleo leva em média mais de 200 anos para a sua completa degradação na natureza (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os polímeros biodegradáveis levam pouquíssimo tempo para se decompor completamente na natureza se comparados com polímeros convencionais. O produto dessa decomposição vem da sua mineralização, gerando compostos simples que são redistribuídos por ciclos elementares como do carbono, nitrogênio e enxofre. Apesar dessas vantagens quanto à preservação do meio ambiente, os polímeros biodegradáveis têm aplicações mais limitadas que os outros polímeros e com custo mais elevado, muitas vezes chegando a ser 18 vezes mais caros que os plásticos convencionais. O principal representante desse grupo é o poli(hidroxibutirato) – PHB. Outros exemplos são a celulose, o álcool polivinílico, o poli(ácido lático), poli(ϵ -caprolactona) e poli(β -hidroxibutirato-co-valerato) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; FECHINE, 2010).

Atualmente, problemas com a confirmação da biodegradabilidade de alguns polímeros têm sido alvo de algumas pesquisas científicas. Vários são as metodologias usadas para caracterização de um polímero biodegradável. Nesses métodos, diferentes parâmetros de medição podem ser utilizados, como: medição do consumo de O_2 , método de análise de superfície, teste enzimático, determinação da perda de massa e medição da produção de CO_2 (ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

As normas que designam a biodegradabilidade de polímeros têm diversas características, como citado anteriormente. Atualmente, a análise mais aceita para detectar polímeros biodegradáveis é por emissão de CO_2 pelo teste de Sturm. Esse teste necessita de um espaço relativamente grande além da constante alimentação de oxigênio, por meio de botijões de gás, em todo o sistema. O respirômetro de Bartha é bastante utilizado em medidas de degradação de solo (ABNT, 1999). Atualmente, alguns gru-

pos de pesquisas iniciaram a sua utilização para avaliar a emissão de CO_2 de amostras poliméricas (GONÇALVES, 2009; CAMPOS, 2008). A utilização do respirômetro de Bartha faz a medição da emissão de CO_2 sem a necessidade de um grande espaço e nem da alimentação constante de oxigênio. Neste trabalho, será avaliada a metodologia aplicada nessa nova metodologia por meio de medições de emissão de CO_2 de dois tipos de polímeros, um intrinsecamente biodegradável, o PHB, e outro não biodegradável, o polietileno de baixa densidade (PEBD), em um período de até nove semanas expostos a um ambiente contendo micro-organismos e oxigênio. Também serão avaliadas modificações na estrutura química e morfologia da superfície dos materiais poliméricos após o referido tempo de biodegradação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Neste trabalho, utilizaram-se filmes de polietileno comercial e filmes de PHB produzido de grânulos de PHB. Os filmes de PHB foram produzidos numa prensa hidráulica com aquecimento da marca Solab. Todos os filmes foram cortados na forma de quadrada de 2 x 2 cm, apresentando em média uma espessura de 100 μm .

O inóculo é um solo constituído na proporção de 1:1 de areia e húmus, onde este último é composto por turfa, terra virgem, esterco de aves, torta de filtro de usina de açúcar, carvão vegetal, bagaço de cana-de-açúcar e calcário.

2.2 Métodos

De posse dos respirômetros, foram adicionados 50 g do inóculo e o filme de 2 x 2 cm de polimérico na câmara maior do respirômetro, e 10 mL de solução de hidróxido de potássio – KOH na câmara menor (braço lateral). Passou-se O_2 durante 5 minutos no sistema para eliminação de CO_2 . Isolaram-se as entradas do aparelho com rolhas de borracha a fim de impedir a entrada de CO_2 no sistema. O Gráfico 1 apresenta, de forma esquemática, a montagem do respirômetro, em que “A” é a solução de KOH; “B”, o inóculo; e “C”, o filtro de ascarita. Os respirômetros foram hermeticamente fechados e incubados em estufa a 28 °C. Os testes foram realizados em triplicatas.

Amostras de KOH foram retiradas de cada respirômetro semanalmente e tituladas com ácido clorídrico (HCl), para medir a quantidade de KOH que reagiu com o dióxido de carbono (CO_2) gerado no respirômetro pelo processo biodegradativo. A cada

análise feita, o sistema foi novamente vedado e aerado com oxigênio puro, em razão de a aeração ser um fator essencial para a biodegradação.

A medição da produção de CO_2 foi realizada por meio da titulação da solução de hidróxido de potássio (KOH), contendo CO_2 , com solução de ácido clorídrico (HCl). Para a titulação, adicionaram-se, em um erlenmeyer, 2 gotas de fenolftaleína e 1 mL de solução de cloreto de bário (BaCl_2) ao KOH retirado do respirômetro. A solução de KOH contendo CO_2 foi retirada do respirômetro de Bartha com o auxílio de uma seringa. Para isso, a rolha de borracha do filtro de cal sodada foi removida e a válvula para entrada de oxigênio no respirômetro foi aberta. A solução de KOH com CO_2 foi introduzida no erlenmeyer contendo a fenolftaleína e a solução de cloreto de bário. Realizaram-se três lavagens de 10 mL cada no braço lateral do respirômetro com água destilada isenta de CO_2 e inseridas também no erlenmeyer. Imediatamente após essa lavagem, foi feita a titulação da solução de KOH com a de HCl. A quantidade de ácido necessária para a viragem da coloração rosa a incolor foi registrada e uma nova solução de KOH foi reposta no respirômetro de Bartha.

Para o ensaio, realizou-se a prova em branco, em um erlenmeyer contendo solução de KOH de mesmo volume, fenolftaleína, cloreto de bário e água destilada isenta de CO_2 .

A produção de gás carbônico no respirômetro é calculada pela seguinte expressão representada na equação 1:

$$\text{mgCO}_2 = (A - B) \times 50 \times 0,044 \times f_{\text{HCl}} \quad (1)$$

Sendo:

A = volume de solução de HCl gasto para titular a solução de KOH da prova em branco, em mL.

B = volume de solução de HCl gasto para titular a solução de KOH do respirômetro com o polímero, em mL.

50 = fator para transformar equivalente em μmol de CO_2 .

0,044 = fator para transformar μmol de CO_2 em mg de CO_2 .

f_{HCl} = fator de solução de HCl.

Realizou-se esse mesmo procedimento com respirômetros contendo apenas o inóculo, e utilizou-se o resultado para subtrair do valor da emissão de CO_2 do conjunto contendo inóculo e polímero, com o propósito de obter apenas o valor da emissão de CO_2 do polímero.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização dos filmes

Os espectros de infravermelho dos filmes de PHB e PEBD antes e depois de nove semanas de incubação no respirômetro estão nas figuras 1 e 2, respectivamente. No Gráfico 5, observa-se apenas o espectro do PHB antes do ensaio, uma vez que, após nove semanas de incubação, não foi encontrado nenhum vestígio do filme, o que significa que ele foi completamente mineralizado ou pulverizado em partículas bastante pequenas. No espectro do PHB virgem, observam-se as bandas características dos grupos químicos presentes no PHB, com destaque para o grupo carbonila (-1.720 cm^{-1}). No caso do PEBD (Gráfico 4), foi possível obter espectros do filme antes e depois da incubação no respirômetro. No caso do filme virgem, observam-se as bandas relativas às ligações C-C e C-H presentes no polietileno, e, após nove semanas de incubação, nenhuma modificação significativa pôde ser avaliada. Esse resultado é um indicativo de que o material não foi biodegradado.

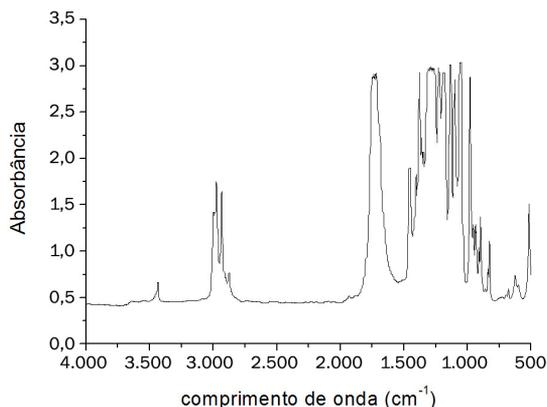


Gráfico 1 Espectro de infravermelho do filme de PHB antes do ensaio de biodegradação.

Fonte: Elaborado pelos autores.

A Figura 1 apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) obtida a partir da superfície do filme de PHB virgem. A microscopia é caracterizada por um aspecto de um filme homogêneo e sem presença de fissuras, típico de um material não degradado. Como o material foi completamente mineralizado, não foi possível ter uma micrografia do filme após o período de incubação.

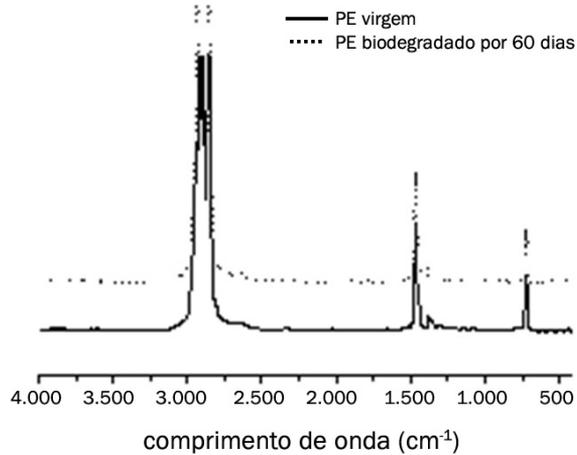


Gráfico 2 Espectro de infravermelho do filme de PEBD antes do ensaio de biodegradação.

Fonte: Elaborado pelos autores.

As figuras 2 e 3 apresentam uma microscopia eletrônica de varredura dos filmes de PEBD virgem após nove semanas de incubação, respectivamente. Novamente, o filme virgem apresenta uma morfologia superficial sem a presença de fissuras, e, mesmo após nove semanas de incubação, o filme biodegradado não apresenta nenhum tipo de sinal de presença de colônia de fungos ou mesmo algum tipo de erosão que pudesse ser causado pelo processo biodegradativo. Esse resultado confirma os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho.

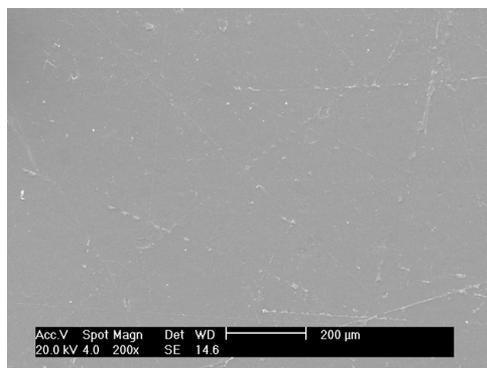


Figura 1 Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de PHB virgem.

Fonte: Elaborada pelos autores.

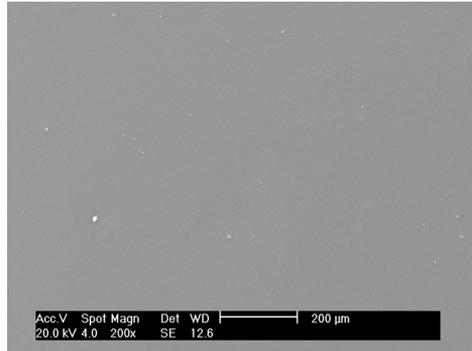


Figura 2 Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de PEBD virgem.

Fonte: Elaborada pelos autores.

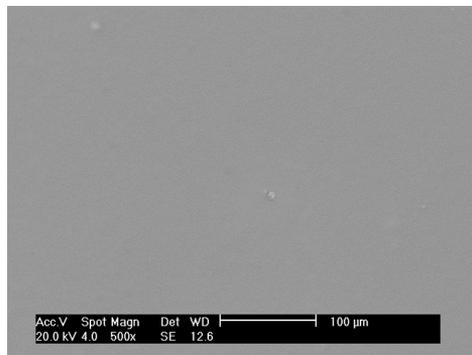


Figura 3 Microscopia eletrônica de varredura da superfície do filme de PEBD incubado por nove semanas.

Fonte: Elaborada pelos autores.

3.2 Emissões de CO₂

O Gráfico 5 apresenta os resultados de emissão de CO₂ dos respirômetros contendo apenas o inóculo. Esses resultados são importantes porque serão necessários para obtenção dos valores de emissão de CO₂ dos polímeros, PHB e PEBD. Esses resultados indicam que existe atividade microbiana no solo, ou seja, há micro-organismos que poderão biodegradar os filmes poliméricos. Essa biodegradação só irá ocorrer se o polímero apresentar ligações químicas suscetíveis ao ataque enzimático realizado pelas enzimas excretadas pelos micro-organismos (BASTIOLI, 2005). Os gráficos 4 e 5 apresentam os resultados da emissão de CO₂ (previamente subtraídos os valores médios de emissão de CO₂ dos respirômetros contendo apenas inóculo) dos filmes de PEBD e PHB, respectivamente.

Ao final de nove semanas de incubação dentro do respirômetro de Bartha, observou-se que o filme de PEBD não sofreu degradação, ou seja, não se constatou nenhuma alteração significativa em sua estrutura molecular. Isso pode ser observado por meio dos espectros infravermelho e das microscopias de varredura das superfícies do filme. Esse resultado foi confirmado com os dados de emissão de CO₂, o qual apresentou, ao final de nove semanas, apenas 14,4 mg emitidos de CO₂. Em relação aos dados apontados pela literatura especializada, essa emissão é relativamente baixa quando comparada com os polímeros biodegradáveis comerciais (SADI; DEMARQUETTE; FECHINE, 2010).

O resultado apresentado no Gráfico 5 indica uma emissão significativa de CO₂ para os filmes de PHB durante o período de nove semanas de incubação. Nenhum tipo de análise foi realizado com os filmes de PHB após incubação, uma vez que estes foram completamente mineralizados ou pulverizados em tamanhos muito pequenos que não foram possíveis de ser coletados. O valor acumulativo da emissão de CO₂ para esses filmes foi igual a 50,16 mg. Os resultados deste trabalho são semelhantes aos obtidos por Rosa et al. (2002).

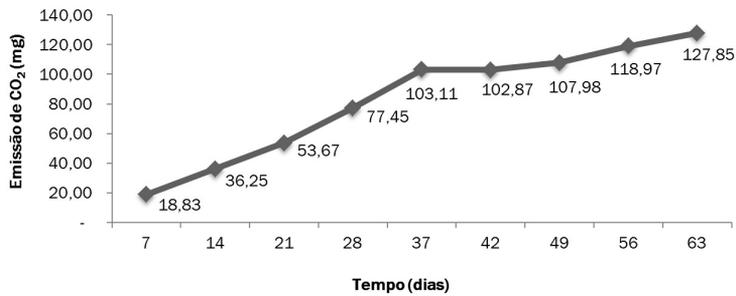


Gráfico 3 Emissão média de CO₂ dos respirômetros contendo apenas inóculo.

Fonte: Elaborado pelos autores.

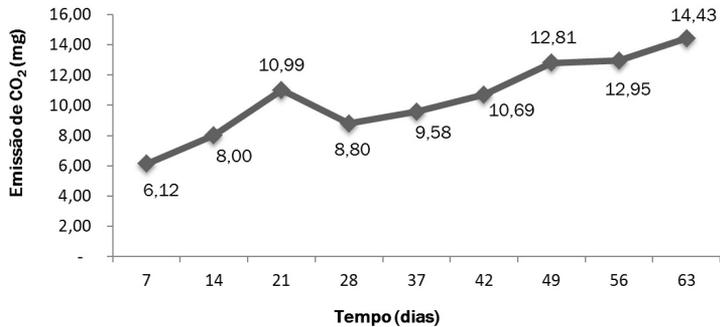


Gráfico 4 Emissão média de CO₂ do filme de PEBD.

Fonte: Elaborado pelos autores.

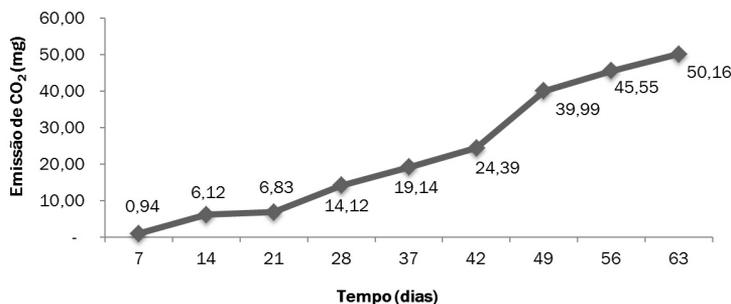


Gráfico 5 Emissão média de CO₂ do filme de PHB.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Com base nos resultados apresentados, pode-se inferir que a metodologia aplicada que utiliza respirômetros de Bartha como método para avaliar a biodegradabilidade de polímeros é adequada e demonstra a característica de cada tipo de filme submetido ao processo biodegradativo.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, utilizaram-se filmes de PHB e PEBD como amostras positivas e negativas, respectivamente, num processo biodegradativo. Essas amostras foram incubadas com um inóculo dentro de um respirômetro de Bartha, e, semanalmente, coletaram-se dados de emissão de CO₂. Após nove semanas de incubação, o PEBD não sofreu nenhuma alteração significativa em sua estrutura química ou em sua superfície, enquanto o PHB foi completamente mineralizado. Com base nos resultados obtidos, pode-se inferir a adequação do uso desses respirômetros como aparelho para avaliar a biodegradabilidade de polímeros.

STUDY OF THE BIODEGRADABILITY OF POLYMERS BY MEANS OF BARTHA RESPIROMETER

Abstract

One of the methods used to evaluate the biodegradability of polymers is the respirometric method. This analysis quantifies the CO₂ emission of polymer in the presence of microorganism and oxygen. In this study was done to ascertain the feasibility of the

Bartha respirometer as equipment to analyzing the biodegradation of polymer through emission of CO₂. Two types of polymer films were used, low-density polyethylene (LDPE) and poly (3-hydroxi butyrate) (PHB). After 9 weeks of incubation the LDPE film did not suffer any kind of significant change, while the PHB film was completely mineralized. The results showed that the Bartha respirometer could be use as a device to evaluate the biodegradability of polymer.

Keywords: Biodegradability of polymers, Bartha respirometer, polymer degradation.

REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 14283. *Resíduos em solos* – Determinação da biodegradação pelo método respirométrico. São Paulo: ABNT, fev. 1999.
- BASTIOLI, C. *Handbook of biodegradable polymers, rapra technology limited, shawbury*. Shawbury: C. Bastioli, Rapra Technology, 2005.
- CAMPOS, A. *Degradação de blendas poliméricas por microorganismos de solo e chorume*. 2008. Tese (Doutorado em Microbiologia)–Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2008.
- FECHINE, G. J. M. A era dos polímeros biodegradáveis. *Plástico Moderno*, v. 423, p. 28-38, 2010.
- FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006.
- GONÇALVES, S. P. C. *Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação de microorganismos de solo*. 2009. Tese (Doutorado em Microbiologia)–Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2009.
- ROSA, D. dos S.; PANTANO FILHO, R. *Biodegradação: um ensaio com polímeros*. Bragança Paulista: Universitária São Francisco; Itatiba: Moara, 2003.
- ROSA, D. S. et al. Avaliação da biodegradação de poli-β-(Hidroxibutirato), poli-β-(Hidroxibutirato-co-valerato) e poli-ε-(caprolactona) em solo composto. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.
- SADI, R. K.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. The influence of morphology on the biodegradability of PP/PHB blends. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODIFICATION, DEGRADATION AND STABILIZATION OF POLYMERS, 6., Modest 2010. *Anais...* Athens, 2010.

Contato

Guilhermino J. M. Fechine
e-mail: guilherminojmf@mackenzie.br