

Aditivação e Biodegradação de Compósitos PHB/Babaçu

V. A. D. Marinho¹, T. G. Almeida¹, L. H. Carvalho¹, E. L. Canedo^{1*}

¹ Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB.

(Recebido em 03/04/2018; revisado em 07/05/2018; aceito em 04/06/2018)
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Uma importante alternativa para substituir os materiais plásticos sintéticos convencionais é o uso de eco-compósitos, que são materiais considerados ecologicamente corretos ou menos agressivos ao meio ambiente. A inclusão de aditivos e cargas vegetais nas formulações ou composições desses materiais incrementa o seu uso, com redução de custo, modificação e/ou melhoria das propriedades, etc. Neste trabalho foi investigada a estabilização de sistemas PHB/babaçu com o uso de diferentes estabilizantes de processamento e seu efeito nas propriedades mecânicas e biodegradação desses compósitos. As análises de perda de massa provam que houve biodegradação dos sistemas. A biodegradação provocou significativa diminuição nas propriedades mecânicas dos compósitos. De modo geral a incorporação dos aditivos nos compósitos não melhorou de forma significativa sua estabilização e a presença de mesocarp não alterou significativamente as propriedades do PHB.

Palavras-chave: Compósitos; PHB; Babaçu; Estabilização; Biodegradação.

Abstract:

An important alternative to conventional synthetic plastics is the use of eco-composites, which are considered environmentally friendly or less aggressive to the environment. The inclusion of additives and vegetal fillers in the formulations or compositions of such materials increases their use, with cost reduction, modification and/or improvement of properties, etc. This work investigated the stabilization of PHB/babassu systems with the use of different processing stabilizers and their effect on the mechanical properties and biodegradation of these composites. The mass loss analyzes prove that there was biodegradation of the systems. The biodegradation caused a significant decrease in the mechanical properties of the composites. In general, the incorporation of the additives into the composites did not significantly improve their stabilization and the presence of mesocarp did not significantly alter PHB properties.

Keywords: Composites; PHB; Babassu; Stabilization; Biodegradation.

1. Introdução

Um dos grandes problemas no uso de materiais plásticos é o impacto ambiental causado pelo seu descarte. A grande maioria dos polímeros é obtida a partir de derivados do petróleo, dificultando a decomposição quando dispostos em lixões. Estes polímeros são extremamente estáveis, podendo permanecer intactos por longo tempo após o seu descarte no meio ambiente, causando sérios problemas ambientais, o que significa dizer que a produção e descarte dos materiais plásticos é poluente [1].

A substituição de materiais plásticos convencionais por outros materiais menos agressivos ao meio ambiente, como os polímeros biodegradáveis, é uma das soluções para diminuir o tempo que os resíduos poliméricos permanecem poluindo e agredindo o meio ambiente. Diversos setores industriais vêm desenvolvendo e introduzindo no mercado novos materiais plásticos menos poluentes como, por exemplo, os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis [1].

Polímeros biodegradáveis são polímeros em que a degradação resulta primariamente da ação de micro-organismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Em geral, derivam desse processo CO₂, CH₄, componentes celulares microbianos e outros produtos. Biopolímeros, por sua vez, são polímeros manufaturados a partir de uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana de açúcar, milho, batata, trigo e beterraba, ou de um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa, e classificados estruturalmente como polissacarídeos, políésteres ou poliamidas. Nem todos os biopolímeros são biodegradáveis, porém, como são oriundos de fontes renováveis, em geral, acabam por poluir menos o meio ambiente durante sua obtenção. O desenvolvimento e uso desse tipo de polímero gera produtos capazes de substituir alguns polímeros sintéticos. [2]

O polihidroxibutirato (PHB) é um poliéster termoplástico biodegradável e renovável, pertencente à classe dos polihidroxialcanoatos (PHA). Este biopolímero, sintetizado

*E-mail: ecanedo2004@yahoo.com (E. L. Canedo)

por micro-organismos a partir da fermentação de açúcares ou outra fonte de carbono, apresenta propriedades similares às dos plásticos sintéticos. [3-4]

O babaçu é a principal fonte de renda em uma das regiões mais pobres do Brasil. Ele apresenta abundância e potencial produtivo possibilitando a obtenção de uma grande variedade de subprodutos tais como objetos artesanais, decorativos e utilitários a partir da palha seca trançada e da casca do coco. A casca e a camada externa do fruto podem ser aproveitadas como fontes alternativas de combustível; o mesocarpo para produção de álcool; o endocarpo para produção de carvão e gases e a amêndoa para produção de óleo (rico em ácido láurico) através de extração mecânica a quente ou usando-se solventes com possível aplicação em motores a diesel. As fibras vegetais do coco do babaçu vêm sendo estudadas na obtenção de compósitos utilizando matriz poliéster insaturada e algumas resinas biodegradáveis. [5]

Ao se desenvolver polímeros biodegradáveis, espera-se que estes permaneçam estáveis durante o processamento e uso, degradando de maneira significativa somente após o seu descarte. Várias abordagens são utilizadas para evitar a degradação precoce desses polímeros, particularmente durante o seu processamento. Uma gama de aditivos vem sendo utilizada para esses fins com sucesso variado e incluem auxiliares de processamento (plastificantes e lubrificantes), estabilizantes térmicos e UV, cargas minerais e vegetais, nanocargas, agentes de cura e de enxertia, etc [6].

O desenvolvimento e uso de compósitos e blendas poliméricas a base de polímeros biodegradáveis, que sejam mais estáveis durante o processamento, consiste numa das formas de ampliar suas aplicações e contribuir para o uso desses produtos plásticos ambientalmente mais corretos. [7]

A presente proposta tem por objetivo avaliar a influência da incorporação de mesocarpo do babaçu ao PHB e do uso de diferentes estabilizantes de processamento nas propriedades mecânicas e na biodegradação dos compósitos.

2. Materiais e Métodos

Materiais

A matriz polimérica utilizada foi o PHB – copolímero poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) PHBV com um teor nominal de 4,14% de 3-hidroxi-valerato (3HV), de nome comercial Biocycle 1000 (PHB Industrial SA), e chamado simplesmente de PHB. A carga vegetal utilizada foi a farinha do mesocarpo do coco do babaçu proveniente do estado do Maranhão e fornecida pela MAPA Representações. Os aditivos utilizados foram: - Bruggolen H10 (B) que é um fosfonato de sódio muito eficiente contra a degradação de polímeros durante o processamento, segundo a ficha técnica também pode ser utilizado como extensor de cadeia e agente branqueador, foi fornecido pela Brüggerman Chemicals; - Joncyl (J) que é um estabilizante térmico constituído de uma mistura dos aditivos Joncyl 4368 e Joncyl 4370, segundo o fabricante ele aumenta a estabilidade térmica de poliésteres, poliamidas e outros polímeros de condensação durante o processamento e o uso, e estabiliza reciclados plásticos contra

a degradação hidrolítica, esse aditivo foi fornecido pela BASF; - Irganox 1010 (I) que é um antioxidante fenólico, e estabilizador de descoloração, ele protege contra a degradação de substratos termo-oxidativa, e também foi fornecido pela BASF. Os teores de aditivos que foram utilizados foram recomendados pelos fabricantes.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação dos compósitos

PHB e fibras do mesocarpo do babaçu (M) foram secos em estufa a 60°C por 4 horas antes de serem processados. A matriz PHB e compósitos contendo 20% de mesocarpo do coco do babaçu aditivados com 0,3% de Bruggolen H10 (PHB/20% M/0,3% B), com 1,0% de Joncyl (PHB/20% M/1,0% J) e com 1,0% de Irganox (PHB/20% M/1,0% I), foram processados em um misturador interno Haake Rheomix 3000 operando com rotores do tipo “roller” a 60 rpm e temperatura da parede da câmara mantida em 160°C durante 10 minutos.

2.2.2. Moldagem dos corpos de prova

Foram moldados cinco corpos de prova para o ensaio de perda de massa (20×20×3 mm) e para ensaio mecânico de tração (tipo IV ASTM D638) do polímero puro e dos compósitos aditivados, ambos foram preparados por compressão em uma prensa hidráulica aquecida a uma temperatura de 160°C e deixados resfriar à temperatura ambiente.

2.3. Caracterização

2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises das amostras fraturadas antes da biodegradação dos corpos de prova de tração foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura da SHIMADZU modelo SSX-550, com ampliações de 100x.

2.3.2. Ensaio de biodegradação em solo simulado

A biodegradação foi feita nos corpos de prova de perda de massa e de tração. Esses corpos de prova do polímero puro e dos compósitos foram enterrados em solo simulado preparado a partir da mistura de solo fértil, areia grossa e esterco de cavalo, na proporção de 1:1:1, acondicionado em beakers. Os corpos de prova para o ensaio de perda de massa permaneceram durante 12 semanas (84 dias) enterrados no solo simulado. As amostras foram retiradas, limpas, pesadas e retornadas ao solo por seis vezes durante esse período. Os corpos de prova de tração foram enterrados no mesmo solo e somente retirados no término das 12 semanas para avaliação do efeito da biodegradação nas propriedades mecânicas dos compósitos. A estufa de biodegradação utilizada permite a manutenção de atmosfera adequada à biodegradação, uma vez que possui circulação de ar e temperatura uniforme e

controlada entre 28 e 32°C. Através de controlador eletrônico de temperatura digital microprocessado com uma saída de controle e resolução de 0,1°C da marca COEL, modelo TLZ10, que aciona as lâmpadas incandescentes e os coolers, aquecendo e homogeneizando a temperatura no interior da estufa. O controle da umidade e pH do solo foi realizado periodicamente com um medidor de pH e outro de umidade, e mantido entre 6,5 3 7,5 e 20 e 40% respectivamente.

2.3.3. *Propriedades Mecânicas*

As propriedades mecânicas dos sistemas não biodegradados e degradados por 12 semanas foram realizadas em equipamento universal de ensaios Lloyd LR-10K, com uma velocidade de deformação de 5 mm/min em temperatura ambiente. O teste segue a norma ASTM D638.

3. Resultados e Discussão

3.1. Processamento

A Figura 1 ilustra as curvas de torque e temperatura versus tempo no misturador interno para o processamento do PHB puro e compósitos aditivados a 60 rpm durante 10 minutos a 160°C.

O elevado torque no início do processamento ocorre pela dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados, até atingir um máximo e diminuir com a fusão do polímero. Em todas as amostras processadas, o torque diminui com o tempo, mas não atinge um platô estável. A partir de 6 a 10 min de processamento pode-se assumir que o polímero se encontra substancialmente fundido. A temperatura cai no início do processamento devido à introdução dos insumos a temperatura ambiente, e não estabiliza no tempo total de processamento.

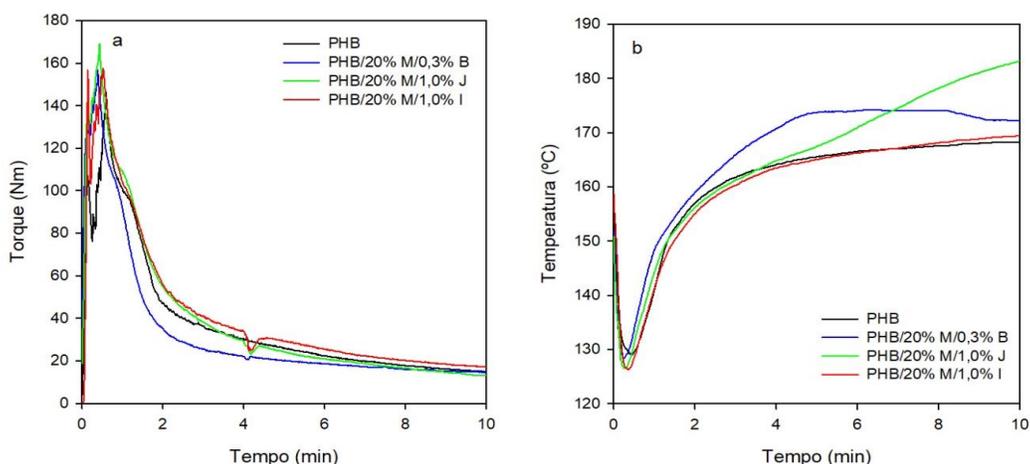


Figura 1 – Torque (a) e temperatura (b) em função do tempo para o PHB e compósitos processados em misturador interno.

Uma ampliação da Figura 1a está na Figura 2, que mostra a evolução do torque no intervalo entre 6 e 10 minutos de processamento para todas as composições estudadas.

Nos últimos 4 min de processamento observa-se um evidente decréscimo do torque, especialmente nos compósitos aditivados com Joncryl e Irganox. A não estabilização do torque é um indicativo da degradação do PHB nestas condições de processamento. A presença de qualquer um dos tipos de aditivos utilizados não auxiliou na estabilização do PHB, porém o Bruggolen parece ter um efeito mais positivo neste aspecto.

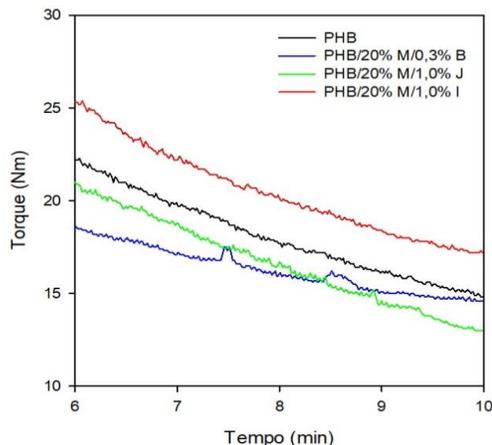


Figura 2 – Torque em função do tempo para o processamento do PHB e compósitos no intervalo de 6-10 minutos.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 3 mostra imagens dos compósitos aditivados, sem biodegradação, com ampliação de 100x.

De forma geral, as imagens revelam boa distribuição da carga na matriz, com presença de vazios, principalmente nos

compósitos contendo Bruggolen e Irganox como aditivos. Aparentemente a amostra PHB/20% M/1,0% J apresentou melhor aspecto, tanto na distribuição da carga quanto na menor quantidade de poros.

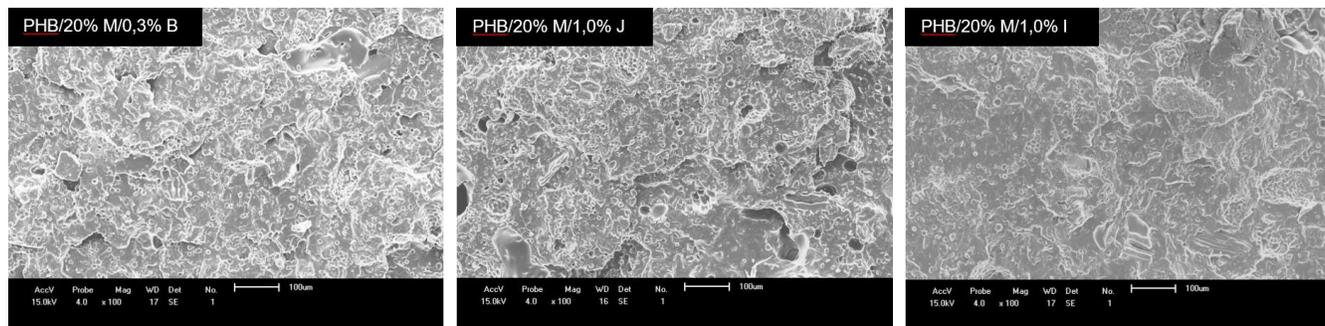


Figura 3 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura dos compósitos com magnificação de 100x.

3.3. Perda de Massa

As perdas de massa da matriz e dos compósitos PHB/babaçu aditivados estão ilustradas na Figura 4.

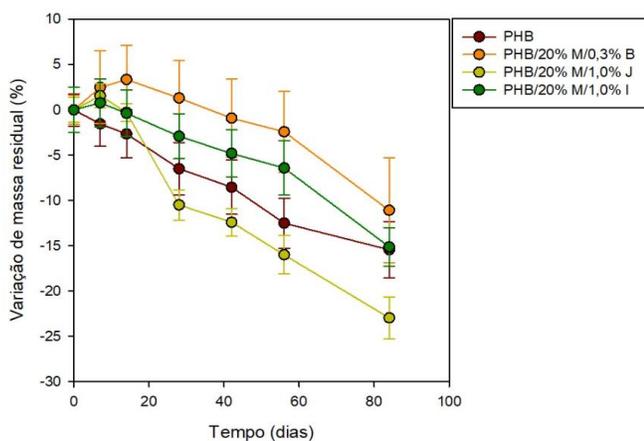


Figura 4 – Variação de massa relativa em função do tempo de biodegradação para o PHB e compósitos.

Os resultados indicam que a perda de massa aumenta com o tempo de biodegradação para todos os sistemas investigados. Em estágios iniciais foram observados em todos os compósitos aumentos de massa com o tempo de biodegradação, atribuídos à absorção de água pelas amostras causada pela criação de grupos funcionais hidrofílicos na superfície das mesmas além da presença da carga vegetal de natureza hidrofílica. No tempo final do teste de biodegradação (84 dias) os aditivos Bruggolen e Irganox não interferiram

positivamente para a biodegradação: o PHB puro perde a mesma quantidade de massa que os compósitos PHB/20% M/1,0% I (15%) e perde 4% mais massa que os compósitos PHB/20% M/0,3% B. O sistema modificado com 1% do extensor de cadeia Joncryl apresentou maior biodegradação, perdendo 22% de massa (7% a mais que o PHB puro) no tempo total de teste.

3.4. Propriedades Mecânicas

O efeito de 12 semanas de biodegradação no módulo elástico, resistência à tração e deformação máxima da matriz e dos compósitos PHB/babaçu aditivados estão ilustrados na Figura 5.

Considerados os erros experimentais, a incorporação da carga e dos aditivos não alterou a rigidez dos sistemas. No entanto, o efeito da biodegradação no módulo elástico é muito significativo, e a presença dos aditivos reduz catastróficamente esta propriedade nos compósitos biodegradados. A presença de mesocarpo e aditivos enfraqueceu substancialmente o PHB, que reduz aproximadamente pela metade em todos os casos. Os compósitos biodegradados praticamente perdem sua capacidade de resistir a tensões de tração. O alongamento na ruptura é menos afetado que a resistência à tração com a aditivação e formação dos compósitos, porém o efeito da biodegradação é severo, onde os compósitos aditivados apresentam alongamento 3 vezes menor que o PHB puro biodegradado.

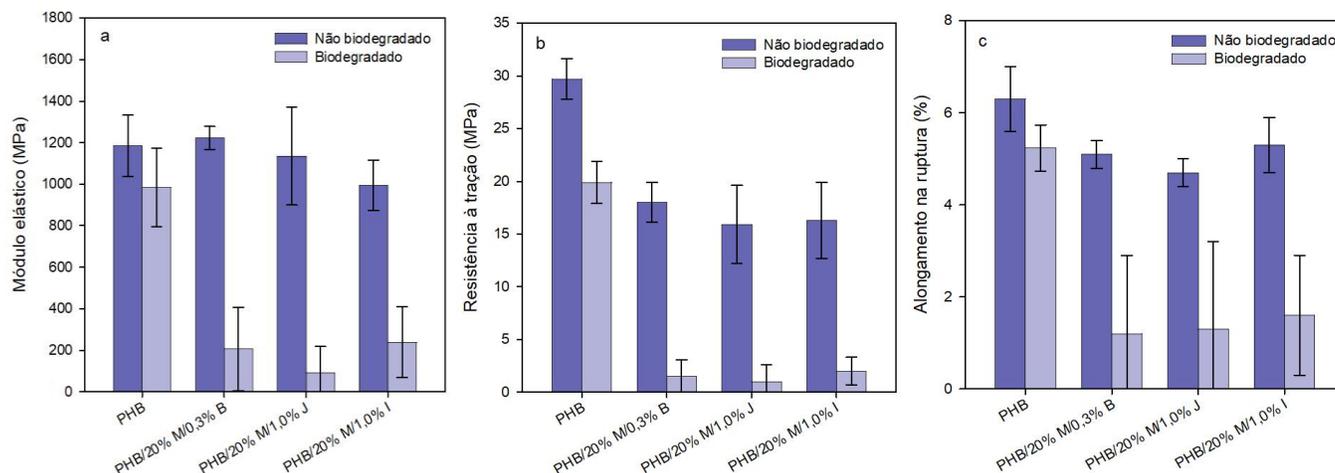


Figura 5 – Efeito da biodegradação nas propriedades mecânicas dos sistemas.

Conclusões

O PHB e os compósitos aditivados parecem degradar nas condições de processamento. A perda de massa não depende substancialmente da presença de carga nem dos aditivos estudados, embora o Joncryl potencialize minimamente a biodegradação. A resistência à tração é fortemente afetada pela incorporação da carga e aditivos, e o efeito da biodegradação sobre as propriedades mecânicas é bastante negativo. Os aditivos não são suficientes para estabilizar o PHB nem potencializar fortemente sua biodegradação. A presença de mesocarpo não altera significativamente as propriedades do PHB estudadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro outorgado durante a realização deste trabalho.

Referências

- [1] Avella, M., Rota, G. L., Martuscelli, E., Raimo, M., Adocco, P., Elegir, G. Poly(hydroxybutyrate-co hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal and mechanical properties and biodegradation behaviour, *J Mater Sci.* v.35, p. 829–836, 2000.
- [2] Harada, J., Manosso, L. - Uma Análise Das Diferenças Entre Plásticos Biodegradáveis, Compostáveis E De Fontes Renováveis. *Plástico Industrial*, 38, Mar. 2011.3.
- [3] Costa, P.R.Y., Machado, M.L.C., Pereira, N.C., Miranda, L.F., Pradella, J.G.C. - Estudo das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos PHB(polihidroxibutirato)/pó de madeira, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Novembro 2006.
- [4] Coutinho, B.C., Miranda, G.B., Sampaio, G.R., De

Souza, L.B.S., Santana, W.J., Coutinho, H.D.M. - A importância e as desvantagens polihidroxibutirato (plástico biodegradável), *Holos*, Dezembro 2004.

- [5] Santos V.E., Pastore Jr, F. - Análise e crítica tecnológica: Babaçu. Universidade de Brasília – UnB. Brasília, 2003.
- [6] Janigová, I., Lacík I., Chodák, I., “Thermal Degradation of Plasticized Poly(3- hydroxybutyrate) Investigated by DSC”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 77, pp. 35-41, 2002.
- [7] Baltieri, R.C., Innocentini-Mei, L.H., Bartoli, J. Study of the influence of plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxy butyrate) compounds. *Macromol. Symp.* 197, p. 33-44, 2003.