

BIODEGRADAÇÃO DO POLIHIDROXIBUTIRATO EM AMBIENTES DIVERSOS: DESAFIOS PARA UMA PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL

BIODEGRADATION OF POLYHYDROXYBUTYRATE IN DIVERSE ENVIRONMENTS: CHALLENGES FOR SUSTAINABLE PRODUCTION

Edgar Galindo de Moura ¹

RESUMO

Este arquivo explora a biodegradação do Polihidroxibutirato (PHB), um biopolímero com potencial para substituir plásticos derivados do petróleo, e analisando desafios associados à sua produção sustentável. É explicado a estrutura, síntese microbiológica e histórico do PHB, desde os primeiros isolamentos até avanços industriais. Comparado ao Polipropileno (PP), destaca-se sua semelhança termoplástica. Considerações econômicas abordam custos de produção, melhorias genéticas em bactérias produtoras e a influência de blendas no aprimoramento do PHB. Nas avaliações de Biodegradabilidade, estudou-se simulações em oito ambientes distintos. O texto conclui destacando desafios, como custo e propriedades mecânicas, e enfatizando a busca por soluções genéticas e uso de blendas para superar esses obstáculos. A exploração das potencialidades e limitações do PHB, contribuindo para seu desenvolvimento e adoção mais ampla na indústria.

Palavras-chave: Biodegradação; Polihidroxibutirato (PHB); Sustentabilidade.

ABSTRACT

This document explores the biodegradation of Polyhydroxybutyrate (PHB), a biopolymer with the potential to replace petroleum-derived plastics, while analyzing challenges associated with its sustainable production. It delves into the structure, microbiological synthesis, and history of PHB, from its initial isolations to industrial advancements. Compared to Polypropylene (PP), its thermoplastic similarity is highlighted. Economic considerations address production costs, genetic enhancements in producing bacteria, and the influence of blends on improving PHB. Biodegradability assessments involve simulations in eight different environments. The text concludes by emphasizing challenges, such as cost and mechanical properties, and highlighting the pursuit of genetic solutions and the use of blends to overcome these obstacles. The exploration of PHB's potential and limitations contributes to its development and broader adoption in the industry.

¹ Pós-graduado em Engenharia Ambiental e Saneamento Básico pela Faculdade Anhanguera. Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas pela Universidade de Mogi das Cruzes – Contato: edgarg.moura@hotmail.com

Keywords: Biodegradation; Polyhydroxybutyrate (PHB); Sustainability.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são materiais bem aceitos pela sociedade, pois são utilizados em quase todos os setores da economia, desde aplicações de alta tecnologia como indústria automobilística, peças estruturais, engenharia civil e até mesmo os bens de *commodities* tais como: embalagens, utensílios domésticos, brinquedos (Mano, 1991), sendo que estes últimos são facilmente descartados após o uso (principalmente embalagens), causando a poluição de solos, transmitindo doenças pelo seu acúmulo além de afetar centros urbanos como São Paulo. Este enorme desperdício e o seu efeito no meio ambiente não pode ser negligenciado uma vez que, só para se ter uma ideia do impacto ambiental, alguns plásticos têm seu período de degradação médio estimado em 400 anos (SENAI, 2003).

Durante esse tempo, esses materiais são acumulados junto a outros resíduos (industriais e residenciais) contribuindo para o aumento dos aterros sanitários e dos riscos de prejudicar o solo, as águas subterrâneas, fauna, flora e principalmente o próprio ser humano.

Outro ponto de vista a ser analisado é o próprio descaso das autoridades governamentais em não incentivar a fundo a conservação do meio ambiente, como atividades de saneamento básico, atividades correlatas nas escolas para as crianças, redução de impostos para empresas com programas de preservação de meio ambiente etc.

Com o intuito de contribuir com a redução do impacto ambiental, vários institutos, empresas privadas e governos unem esforços numa tentativa de ampliar os caminhos para um desenvolvimento sustentável. O presente trabalho apresenta um deles: a obtenção e a aplicação de um polímero produzido através de recursos renováveis, com boas propriedades mecânicas e com a capacidade de sofrer biodegradação, ou seja, decompor-se em ambiente microbiológico ativo em um tempo consideravelmente curto.

1.2 OBJETIVO

O conteúdo do presente trabalho será focado na obtenção e aplicação do Poli (ácido 3-

hidroxibutírico), ou simplesmente polihidroxibutirato, a partir da síntese microbiológica de bagaço de cana-de-açúcar por bactérias como opção para minimizar o impacto ambiental causado pelo uso de materiais poliméricos convencionais.

1.3 METODOLOGIA

Para realizar esta pesquisa será usado o método de referências bibliográficas apoiado em sites, artigos científicos, teses de mestrado.

2. QUESTÃO AMBIENTAL

A preocupação ambiental tornou-se urgentemente crucial para a sociedade devido à interdependência entre o futuro da sociedade e a relação com os recursos naturais. Ao longo dos séculos, um modelo de civilização industrializada se impôs, resultando em mecanização agrícola, uso intensivo de agrotóxicos e urbanização descontrolada. Nesse contexto, a sociedade capitalista e consumista tem impactado de maneira alarmante o meio ambiente, tornando-se seu próprio inimigo.

Em contrapartida, o aumento da capacidade humana de intervir na natureza gerou tensões quanto ao uso de recursos, levando a uma nova era em que organizações buscam soluções para mitigar os impactos ambientais.

A educação ambiental surge como uma iniciativa para formar cidadãos conscientes, promover a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis.

Este trabalho visa divulgar uma contribuição nesse sentido, destacando um polímero que mantém propriedades de plásticos convencionais, mas é altamente biodegradável quando em contato com micro-organismos e produzido de forma sustentável a partir de fontes renováveis.

3. O QUE JÁ VEM SENDO FEITO

Tendo em mente essa preocupação com os resíduos, algumas soluções são apresentadas como meio de amenizar o impacto ambiental. De acordo com Bucci, no universo dos polímeros

podemos aplicar a adoção das seguintes opções:

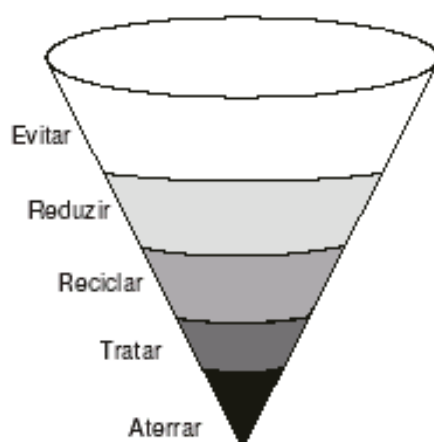


Figura 1 - Representação da hierarquia para tratamento de resíduos sólidos urbanos (Bucci, 2003).

3.1 EVITAR E REDUZIR

Empresas buscam vantagens competitivas através de políticas que envolvem a administração eficiente de bens de produção e a reciclagem de itens, adaptando-se às demandas da globalização. O controle do uso de polímeros na indústria pode ser alcançado através do controle de consumo, dependendo da educação e consciência ecológicas dos consumidores, e pela eliminação de componentes desnecessários no design do produto, optando por formas mais resistentes e de menos massa.

O reuso é promovido pelo prolongamento da vida útil do produto, com ênfase na manutenção, e na limpeza adequada, como nos casos de garrafas, baldes plásticos para alimentos e produtos químicos. embora não seja recomendado a reutilização de embalagens de produtos agrícolas mesmo após a limpeza adequada.

3.2 RECICLAGEM

Bastante aceito nos dias de hoje, porém não é um método de muito interesse, pois apenas uma baixa porcentagem dos materiais volta ao produtor para serem reciclados e alguns transformadores alegam que a reciclagem promove perdas de propriedades como no caso da transparência em CD's, que são feitos em policarbonato. Neste caso a reciclagem não é aplicável para confecção do mesmo produto.

Quando se pensa em reciclagem de itens pós-consumo é necessário uma análise mais profunda para verificar quando esta situação é viável, como a análise econômica do sistema, os mercados de utilização dos materiais reciclados, as técnicas de coleta e separação e o envolvimento da sociedade neste processo. Um exemplo de grande dificuldade está no uso dos filmes flexíveis de multicamadas que ganham ampla aplicação em embalagens de alimentos que exigem barreiras e maior tempo de vida de prateleira. Para essas aplicações podemos citar, segundo Mano, as resinas de PVDC (copolímero de cloreto de vinilideno), PA (poliamida), EVOH (copolímero de etileno e álcool vinílico), etc. que, devido a complexidade de sua confecção, torna difícil a reciclagem destes materiais, principalmente na etapa de separação.

Outra questão importante é que para que um material plástico possa ser reciclado, é necessário que seja termoplástico e a peça precisa trazer a identificação do tipo de plástico a que pertence. No Brasil a norma da ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, padroniza os símbolos que identificam os materiais recicláveis, exemplificado a seguir.

3.3 TRATAMENTO POR INCINERAÇÃO

Método que consiste em utilizar o calor específico de materiais descartados para aproveitá-los para a produção de fontes alternativas de energia.

A incineração trata dos resíduos sólidos e que tem como principal vantagem a redução do volume de ocupação em aterros sanitários e, no caso dos polímeros, constam como a fonte mais valiosa de energia dos componentes dos resíduos sólidos urbanos. O poder calorífico do polietileno e do poliestireno, por exemplo, são os mais elevados, sendo o do polietileno de 18.700 BTU's por quilo (os outros materiais juntos mau chegam a 4.500 BTU's por quilo).

Mas o processo apresenta grandes desvantagens, como a necessidade de gastos com a separação dos resíduos como baterias, artefatos em PVC (eliminação de agravantes poluentes),

vidros e metais (pois absorvem, ao invés de fornecer calor).

Existe ainda a grande preocupação com a manutenção de um incinerador para que ele possa operar sem provocar agressões ao meio ambiente, pois necessitam de precipitadores de partículas, filtros eletrostáticos, lavadores de gases etc., o que os tornam muito criticado por ambientalistas.

3.4 ATERROS SANITÁRIOS

Método não muito adequado, principalmente em países do hemisfério sul, onde faltam estruturas das cidades em administrar e separar o lixo acumulado (que ainda provoca, por exemplo, emissão de gases poluentes com risco de explosão e contaminação de lençóis freáticos).

Os aterros são caros e cada vez mais escassos em todo mundo sendo importante diminuir a quantidade de materiais a eles destinados, através de campanhas de educação e conscientização de toda a sociedade, como a preocupação em separar os materiais tóxicos, como pilhas, baterias e lâmpadas fluorescentes, pesticidas, etc. evitando a contaminação dos lençóis freáticos. A própria coleta seletiva e a valorização dos materiais são importantes para a redução do lixo urbano, deixando para os aterros somente os materiais que realmente não podem ser aproveitados e que não causem danos à natureza. É importante que o gás metano gerado pelos aterros seja aproveitado para produção de energia, evitando assim emissões para o meio ambiente, que contribuem para as mudanças climáticas.

3.5 MATERIAIS DE FÁCIL DEGRADAÇÃO

Compreendem a classe de materiais que preservam as propriedades de polímeros convencionais e ainda sofrem rápida degradação. Os mecanismos mais importantes são:

1. Degradação química: consiste em um processo em que uma espécie química reage com segmentos do polímero, formando radicais livres, quebras das macromoléculas e, conseqüentemente, diminuição de massa;
2. Fotodegradação: processo em que um polímero se degrada quando exposto à luz solar. Isso acontece porque a radiação ultravioleta, é um componente

espectro eletromagnético que inicia reação em alguns grupos poliméricos como no caso do poliestireno, promovendo quebras de cadeia macromolecular causando principalmente amarelamento e aumento da fragilidade;

3. Hidrólise: É uma reação que pode acontecer em meio a umidade, bastante comum para poliésteres em que os subprodutos dessa degradação podem formar catalisadores e acelerar ainda mais a reação (ácidos e bases também podem atuar como catalisadores);
4. Oxidação: Processo em que são introduzidos átomos de oxigênio na estrutura do material, mas isso depende da estrutura química e da sua morfologia e ocorrem principalmente em elastômeros polinsaturados;
5. Degradação Microbiótica: processo em que a degradação de um polímero resulta da ação de fungos e bactérias em ambientes aeróbicos ou anaeróbicos. É uma reação natural na qual compostos orgânicos em contato com o meio ambiente são convertidos em substâncias mais simples e redistribuídos aos ciclos naturais (carbono, nitrogênio, oxigênio).

4. MATERIAIS E SOCIEDADE

4.1 HISTÓRICO

Desde os primórdios dos tempos o homem vem, progressivamente, aperfeiçoando sua forma de trabalho, bem como seus utensílios de trabalho, criando bens de consumo e objetos diversos com o objetivo de proporcionar a si e aos seus dependentes: abrigo, proteções contra perigos, maior conforto etc. Esses objetos tornaram-se mais complexos com o evoluir dos tempos, sendo necessários meios e matérias-primas também complexas para fabricá-los.

O primeiro material estrutural utilizado pelo homem foi a madeira, seguindo-se de pedras, metais, cerâmicas, vidros e, atualmente, polímeros sintéticos. Esses materiais, conhecidos como “materiais de engenharia”, são datados e classificados de acordo com a figura 2.

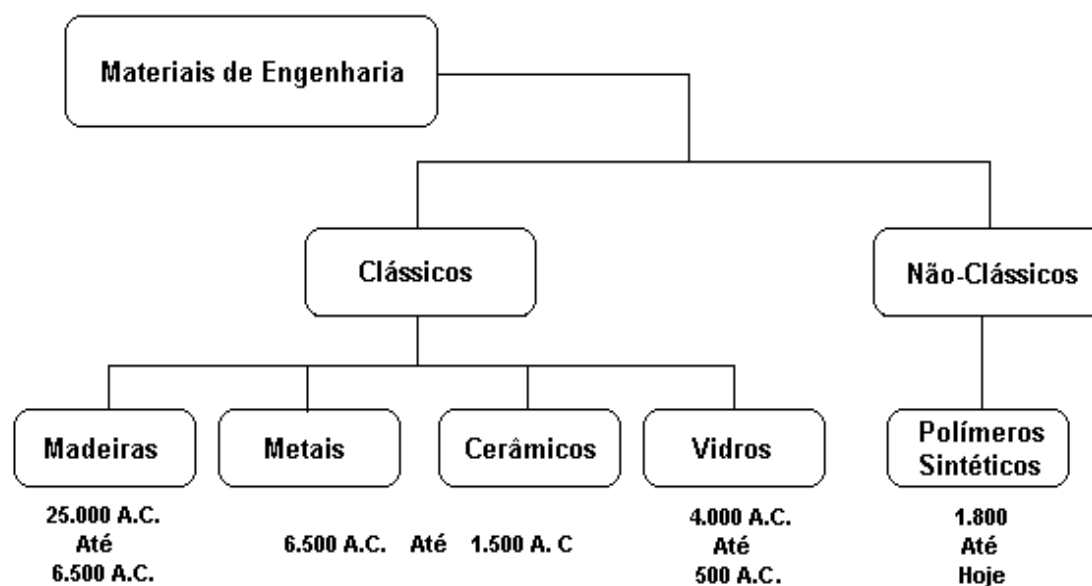


Figura 2 - Evolução e classificação dos materiais de engenharia (Mano. 1991).

Com o decorrer do tempo e com o aprimoramento de habilidades manuais, o homem produziu tigelas de madeira, cestos de fibras naturais, bolsas de peles de animais e potes de barro. Os potes de barro já auxiliavam a preservar os grãos contra a umidade. Por volta do primeiro século depois de Cristo, o vidro começou a ser confeccionados por artesões sírios, produzindo utensílios de diversos formatos, espessuras e tamanhos. O vidro então começou a ser amplamente utilizado para guardar alimentos, por ser impermeável e ao mesmo tempo transparente. Embora o surgimento dos metais como cobre e ferro tenha ocorrido na mesma época da cerâmica de barro, tornaram-se mais importantes apenas em tempos modernos. Com as mudanças de hábitos e aperfeiçoamentos tecnológicos surgem os materiais plásticos, a partir de várias resinas com características diferentes, derivadas do petróleo, como o polietileno, poliéster, polipropileno, etc. Estes materiais substituíram os materiais tradicionais devido principalmente à sua facilidade de moldar, inovar, baixo custo e facilidade de manuseio.

Vale ressaltar também a utilização de materiais compósitos, ou seja, mistura de materiais diferentes com a finalidade de combinar características encontradas separadamente, como por exemplo, materiais poliméricos reforçados com fibra de vidro.

Em decorrência, principalmente, do uso de materiais poliméricos, devido a sua versatilidade, tem-se um agravamento dos problemas ambientais que prejudicam como o tempo

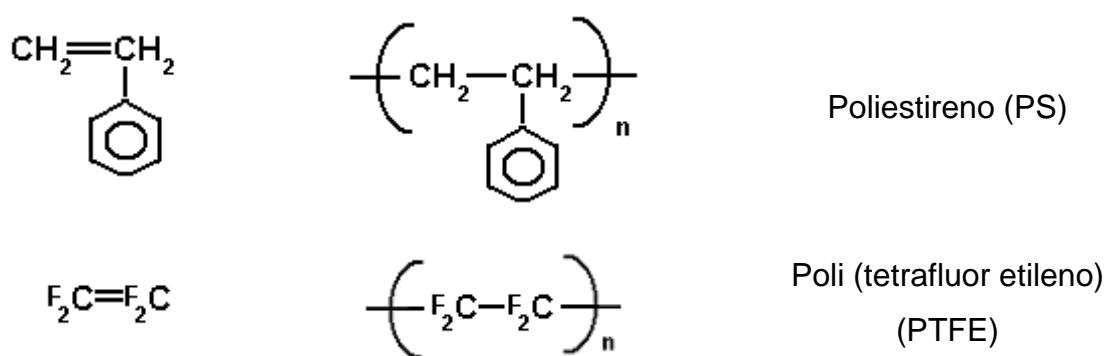
a vida útil dos locais de destinos de lixo, além do risco de contaminação em virtude do longo tempo de degradação do material e do tipo de circunstância que eles se encontram, e pelo fato, também, promoverem uma camada impermeabilizante que dificulta a circulação de gases e líquidos que agilizam a decomposição do lixo. Outro ponto negativo está na confecção de embalagens, que possuem grande volume de produção e rápida descartabilidade (Lee, 1996).

4.2 POLÍMEROS

Segundo Mano, quando uma molécula se torna muito grande, com um número de átomos encadeados superior a uma centena (podendo adquirir valor ilimitado), a substância adquire características próprias, diferentes das características de natureza química dos átomos que a constitui, pois ocorrem relações moleculares com os seguimentos da própria molécula (relações intramoleculares) e com outras moléculas (relações intermoleculares).

Há muita semelhança entre macromoléculas e polímeros (ambas substâncias possuem elevado peso molecular e complexidade química), mas as macromoléculas podem ou não ter unidades repetidoras – os monômeros. Os polímeros (“poly” + “mer” – muitas partes) são classificados e estudados de acordo com o tipo de mero utilizado (tabela 1) e apresentam resistência muito maior que nas micromoléculas, devido às ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, e forças de Van der Waals.

Monômero	Polímero	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n$	Polietileno (PE)
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	$\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\right)_n$	Polipropileno (PP)



Quadro 1 - Exemplos de polímeros e seus monômeros (Mano, 1991).

Com o avanço tecnológico e a grande variabilidade de aplicações, os materiais poliméricos sintéticos apresentam amplas vantagens que dependem bastante do tipo de reação, aplicação e do material de partida, ou seja, os monômeros. Dentre essas características podemos citar: peso (consideravelmente leve se comparado com outros materiais de engenharia), flexibilidade, isolamento elétrica, resistência química (ácidos, bases, gorduras, sais etc.), resistência mecânica (tração, compressão, flicção, abrasão etc.), baixo custo e a maioria pode ser reciclado.

Dentre essas vantagens, um dos motivos que levam à escolha por produtos de polímeros sintéticos é a sua resistência química à degradação o que leva a um problema: sua colocação quando deixam de ser úteis, pois foram desenvolvidos para durar por longos períodos resistindo a diversas formas de degradação.

4.3 POLÍMEROS E A SOCIEDADE

Como dito anteriormente, os polímeros são bem aceitos pela sociedade, pois são utilizados em quase todos os setores da economia, desde os bens de commodities assim como nas aplicações de alta tecnologia, e isto resultou num desperdício enorme e o seu efeito no meio ambiente não pode ser negligenciado. Só pra se ter uma ideia do impacto ambiental, alguns plásticos demoram pelo menos 400 anos para sua degradação (tabela) e dados estatísticos americanos apontam um despejo anual de aproximadamente 160 milhões de toneladas de resíduos sólidos no meio ambiente, sendo cerca de 11 milhões de toneladas / ano de plásticos residuais, correspondendo a 30% em volume do total (site cecae.usp).

Tempo de decomposição de alguns materiais

- Papel: 2 a 4 Semanas
- Tecido de algodão: 1 a 5 Meses
- Cordas: 3 a 4 Meses
- Meia de lã: 1 Ano
- Vara de bambu: 1 a 3 Anos
- Goma de mascar: 5 Anos
- Estaca de madeira pintada: 13 Anos
- Lata de conserva: 100 Anos
- Plástico commodities: 450 Anos
- Lata de alumínio: 500 Anos
- Vidros e Pneus: Indeterminado

Quadro 2 - Degradação de materiais (SENAI, 2003).

Segundo constatação de Rosa, o consumo de polímeros sintéticos no Brasil tem crescido bastante nos últimos anos, mesmo com problemas na economia. Entretanto assim, esse consumo é considerado baixo (23 Kg/hab/ano) se comparados com dados norte-americanos e japoneses (80 Kg/hab/ano), porém foi o suficiente para o Brasil adquiriu, nos últimos trinta anos, um importante status principalmente em termos de produção.

4.4 A PROBLEMÁTICA DOS RESÍDUOS SÓLIDOS CAUSADO PELOS POLÍMEROS

Como dito anteriormente, os materiais plásticos surgiram em substituição aos materiais tradicionais como o vidro, folha de flandres, alumínio ou mesmo o papel, devido, principalmente, à sua facilidade de moldar, inovar, baixo custo e facilidade de manuseio. Apesar dos polímeros terem algumas limitações quanto à barreira a gases, baixa resistência à deformação, ao impacto e transmissão de luz, entes vêm se superando ao longo do tempo. Diversas substâncias são adicionadas à formulação polimérica a fim de melhorar as propriedades anteriormente citadas,

aumentando a viabilidade e consequentemente o aumento da vida útil dos mesmos. Tem-se como exemplo a resina PET (Polietileno Tereftalato), utilizada principalmente em embalagens para alimentos e com uma demanda crescente, principalmente para garrafas de refrigerantes e óleos comestíveis. Traz a vantagem de ser transparente e de ótima resistência mecânica, podendo ser moldada em vários processos e é uma das resinas de maior resistência ao intemperismo e, também, um dos produtos mais descartados.

5. OS POLÍMEROS

5.1 ASPECTOS GERAIS

Segundo a ASTM, Norma D 883 (Rosa, 2001), polímeros biodegradáveis são materiais que se degradam primariamente pela ação de microrganismos, tais como bactérias e fungos de ocorrência natural, que secretam enzimas que “quebram” os segmentos moleculares em seguimentos menores, tornando o material assimilável por organismos. Graças a esse tipo de mecanismo, esses materiais não proporcionam impacto ao meio ambiente. Um bom exemplo são os polímeros obtidos pela síntese de bactérias. Para ocorrer essa síntese é necessária uma fonte de carbono. O bagaço da cana-de-açúcar torna-se uma das principais fontes renováveis de carbono, e no caso do Brasil, uma fonte altamente disponível. Um biopolímero obtido nestas condições, após o descarte sofre a degradação e forma um ciclo fechado: o ciclo da matéria.

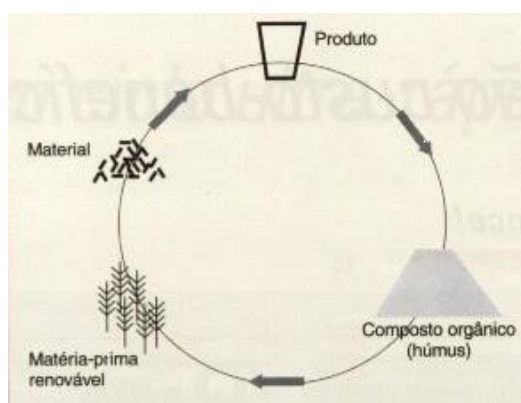


Figura 3 - Esquemática básica do ciclo de um biopolímero obtido através de uma fonte renovável (SENAI, 2003)

Outro detalhe de extrema importância acerca dos biopolímeros é sua identificação, uma vez que os mesmos se assemelham com vários polímeros convencionais. Essa identificação pode ser realizada por rótulos com as informações necessárias. A Comissão Europeia estabeleceu em suas diretivas que não haveria um símbolo para identificar os polímeros biodegradáveis, porém a Associação para Promoções dos Materiais Biodegradáveis (IBAW – Alemanha) estabeleceu, junto a especialistas, um símbolo facilmente assimilável e ilustrado abaixo (SENAI-SP, 2003).



Figura 4 - Símbolo proposto pela IBAW para materiais biodegradáveis.

5.2 TIPOS DE BIOPOLÍMEROS

Segundo Bucci, os biopolímeros podem ser classificados de acordo com seu meio de obtenção, ou seja, biopolímeros sintéticos (obtido por fonte não renovável) e biopolímeros naturais ou biológicos (obtido por fonte renovável). A tabela a seguir mostra resumidamente os tipos de biopolímeros utilizados até então no mercado.

Materiais biodegradáveis baseado em matérias-primas renováveis	Produtor	Marca registrada
PHB – Polihidroxibutirato	Monsanto	Biopol
Amido e blendas de amido	Biotec	Biplast
	Novamont	MasterBi

	Standard Starch	
Celofane e Viscose	Coutalids	
CN – Nitrato de Celulose		
CA – Acetato de Celulose	Mazzucchelli	Bioceta
PLA - Poliactídio	Cargill Dow Polymers	EcoPla
	Mitsui Chemical	Lacea
Polímeros de Caseína		
Polímeros de Chitina		
Materiais biodegradáveis baseado em matérias-primas petroquímicas	Produtor	Marca registrada
Policaprolactona	Union Carbide	Tone Polymer
	Solvay	CAPA
Succionato de polibutileno	Shoma Hightpolymer	Bionolle
Amido de poliéster		BAK
Copoliéster		Ecoflex
		Estar bio

Tabela 1 - Exemplos de biopolímeros (SENAI, 2003).

Por sua vez, os polímeros derivados de recursos naturais renováveis podem ser classificados de acordo com o seu processo de produção, podendo enquadrar-se em três categorias:

1. Polímeros extraídos diretamente de materiais naturais (principalmente plantas). Exemplos desse tipo são os polissacarídeos como o amido, a celulose e proteínas como a caseína e o glúten do trigo;
2. Polímeros produzidos a partir da síntese química clássica, a partir de monômeros bioderivados. Um bom exemplo é o polilactato, um bio-poliéster polimerizado a

partir de monômeros do ácido láctico. O monômero em si é produzido pela fermentação de carboidrato;

3. Polímeros produzidos por micro-organismos ou bactérias geneticamente modificadas. Os mais conhecidos são os polihidroxicanoatos, principalmente o hidroxibutirato (HB) e hidroxivalerato (HV). Nos Estados Unidos, tais polímeros são produzidos pela Monsanto e o nome genérico deles é Biopol. No Brasil e em toda a América Latina a empresa pioneira a produzir o PHB e o PHBV é a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo), a qual desenvolveu em conjunto com o IPT/SP, um projeto para obter tais polímeros por fermentação bacteriana de *Alcaligenes eutrophus* (NASCIMENTO, 2001).

6. POLIHIDROXIALCANOATOS (PAH's)

Segundo Nascimento (2001), os polihidroxicanoatos (PHA's), são poliésteres biodegradáveis estruturalmente simples, produzidos por diversas bactérias como material de reserva de carbono e energia, na forma de grânulos intramoleculares com alto peso molecular. Dentre esses procariontes podemos destacar bactérias do Gênero *Azotobacter*, *Raltonia*, (ora conhecida como *Alcaligenes*), e a *Burkholderia*.

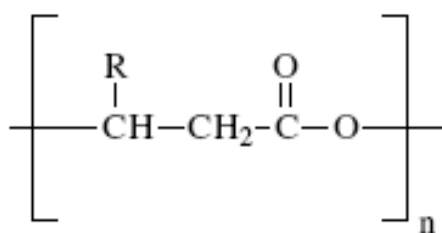


Figura 5 - Estrutura geral de um PHA.

É um material que além de ser biodegradável, apresenta outras características importantes como serem biocompatíveis (aplicações para a área médica – SENAI, 2003), podem ser produzidos a partir de fontes renováveis como açúcares e ácidos graxos e por terem

propriedades termoplásticas e características físicas e mecânicas semelhantes ao do polipropileno, (Nascimento, 2001).

São materiais reconhecidos como os substitutos potenciais dos termoplásticos derivados do petróleo. Em aplicações de descartabilidade muito rápida, podem ser depositados em aterros sanitários sem prejudicar a degradação dos outros materiais constituintes do lixo. No caso da existência de coleta seletiva esses “bioplásticos” podem ser misturados com a matéria orgânica e utilizados como fertilizantes, após compostagem.

Mais de 100 monômeros diferentes já foram identificados como constituintes de PHA's sintetizados por organismos naturais, demonstrando a grande diversidade de PHA's que podem ser produzidos com alta massa molecular.

Um dos problemas encontrados nessa síntese microbiológica está no fato de a maioria das bactérias utilizarem apenas alguns tipos de açúcares, como as *Alcaligenes eutrophus*, uma bactéria Gram negativa que pode crescer em meio a glicose, mas não em meio a sacarose, mas que em contrapartida apresenta alta estabilidade, reprodutividade os melhores índices de rendimento e produtividade (Nascimento, 2001). Neste caso, o ponto negativo está no custo para produção dos substratos, que se dá por meio da inversão de açúcar (a partir da sacarose).

6.1 POLIHIDROXIBUTIRATO (PHB)

Dentre os polímeros classificados como PHA's têm-se destaque para Poli (3-hidroxibutirato), que é inteiramente sintetizado por bactérias, anteriormente citadas, a partir de um ácido orgânico simples, o ácido β-hidroxibutírico. (Silva, 2001).

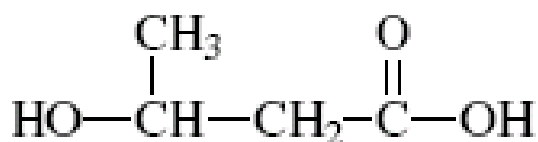


Figura 6 - Estrutura química do ácido β-hidroxibutírico.

Como ilustrado na figura 5, o ácido β-hidroxibutírico contém tanto um grupo alcoólico (-OH) como um grupo de ácido carboxílico (-COOH). Esse material é sintetizado e acumulado como

substância de reserva em procariontes, durante o período de fartura de alimento. Na figura a seguir é ilustrado os grânulos de ácido β -hidroxibutírico (em branco) dispersos em uma bactéria do tipo *Alcaligenes eutrophus*.



Figura 7 - Micrografia de bactéria do tipo *Alcaligenes eutrophus* congelada (Silva, 2001).

Segundo Silva, sob condições ótimas, 80% da massa celular seca é constituída de PHB com massa molar ponderal média (Mw) na faixa de 200.000 – 450.000, podendo chegar a um milhão.

O polímero em si consiste em uma cadeia associadas por meio de ligações éster, resultando na eliminação de água, resultando assim em uma reação de condensação.

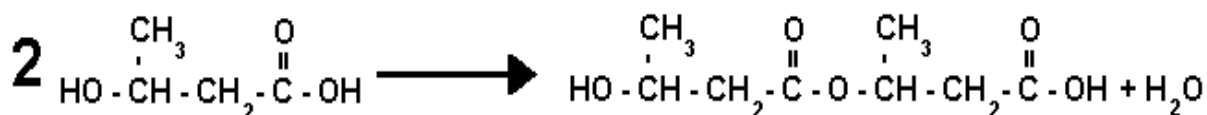


Figura 8 - Reação de polimerização do ácido β -hidroxibutírico.

Assim, obtém-se o PHB para um número n de unidades repetidoras como mostrado na figura 9.

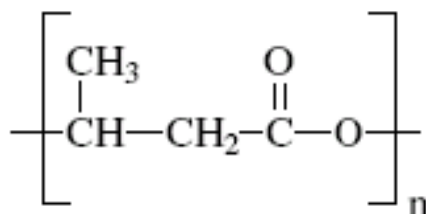


Figura 9 - fórmula estrutural do Poli (3 – hidroxibutirato)

O PHB também pode ser sintetizado quimicamente através da abertura de cadeia do β -

butirolactona na presença de catalisadores de alumínio ou zinco. Porém não é um método viável economicamente e não apresenta a vantagem da taticidade provida pela biogênese. Quando de origem natural, o PHB tem uma excepcional regularidade estereoquímica, suas cadeias lineares possuem interação do tipo van der Waals entre os oxigênios da carbonila e os grupos metila e, também, interações por pontes de hidrogênio. Portanto, os centros quirais possuem apenas a configuração R, a qual indica um polímero isotático e altamente favorável a cristalização.

7. BREVE HISTÓRICO (Silva, 2001)

O PHB foi primeiramente isolado por Lemoigne, em 1925, que, observando grãos insolúveis inclusos no fluido citoplasmático de cultura de *Bacillus megaterium*, comuns em lipídeos, constatou um poliéster tendo uma fórmula empírica $(C_4H_6O_2)_n$. estudos mais detalhados surgiram somente a partir de 1950 e o primeiro processo industrial do PHB foi desenvolvido pela Imperial Chemical Industry (Canadá), utilizando a *Alcaligenes eutrophus* crescida em meio a glicose e, em 1983, lançaram um copolímero baseado no PHB sob o nome comercial de Biopol®, porém com custos muito elevados, principalmente pelo custo do substrato (cerca de 50% do custo total). Na década de 80, o custo era de 15 dólares, o quilo (site Revista Plástico Moderno).

No Brasil, estudos para a produção do PHB iniciou-se em 1992, com iniciativas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT).

Toda essa estrutura proporcionou a motivação da Copersucar (Cooperativa de Produtores de Cana, Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo) a realizar uma análise técnico-econômica para integrar uma linha industrial de produção de PHB à linha de produção da usina de açúcar localizada na Usina de Pedra, Serrana (SP). O acordo foi assinado em 1998.

Em 2000, com a criação da PHB Industrial S/A a planta piloto de Usina da Pedra foi remodelada para operar com a capacidade de 60 toneladas por ano do Biopol®.

Segundo estimativas, essa planta piloto será substituída em 2006 por uma unidade industrial com produção inicial de quatro mil toneladas por ano e, em 2008, a previsão é de produzir 15 mil toneladas por ano. (site Revista Plástico Moderno).

7.1 PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Pelo fato de ser um termoplástico, o PHB pode ser produzido pela tecnologia de transformação já existente, com um artefato final de propriedades semelhantes ao do Polipropileno - PP (Tabela 6).

Tabela 2 - Comparação PP X PHB (Nascimento 2001).

PROPRIEDADES	PP	PHB
Ponto de Fusão (°C)	176	175 (médio)
Cristalinidade (%)	70	70
Transição Vítreia (°C)	-10	5 – 10
Densidade (g/cm ³)	0,905	1,23 - 1,25
Tensão Ruptura (MPa)	38	40
Módulo de elasticidade (MPa)	1700	3500
Índice de Fluidez (g/10 min.)	9 à 13	43

Vale lembrar que a obtenção dos valores é influenciada pelas condições de processamento, tais como pressão, temperatura, tipo de bactéria e substrato. Portanto, o PHB pode ser confeccionado com as tecnologias de Injeção, extrusão, termoformagem. Algumas aplicações no qual o PHB pode substituir um polímero convencional são ilustrados a seguir:

UTENSÍLIO	MATERIAIS COMUMENTE APLICADOS
Copos de água mineral	PP e PS
Copos descartáveis	PP
Embalagens de massas e biscoitos	PP e PEBD
Frascos de artigos e higiene	PP, PEAD, PEBD e PVC
Garrafas de água mineral	PVC, PEAD e PET
Potes de margarina	PP
Sacos de adubo	PEBD
Sacos de leite	PEBD
Sacos de Lixo	PEBD
Sacos de rafia	PP

Tabela 3 - Aplicações de olefinicos com potencialidade de substituição pelo PHB

Como já dito anteriormente, já se encontra no mercado dos produtos confeccionados com polímero à base do PHB, o Biopol®. Exemplos são as sacolinhas utilizadas pela Natura. O produto desaparece no período de seis meses a um ano e meio, como mostra simulação (figura 10).



Figura 10 - Ilustração da degradação de sacolas em terra (site revista plástico moderno)

8. QUESTÃO ECONÔMICA

O grande entrave para uma maior aplicação do Polihidroxibutirato ainda é o custo associado ao produto. Com uma produção de aproximadamente 1000 toneladas por ano, o preço internacional pode chegar na ordem de US\$ 20,0 / kg, com projeção de queda de cerca US\$ 6,0 – 10,0 / kg, quando novas plantas que estiverem sendo construídas entrarem em operação. Este custo é extremamente elevado quando comparado a poliolefinas convencionais, como o polipropileno e o polietileno que estão na ordem de US\$ 1,5 / kg (site ABPOL).

O custo de produção do PHB tem três componentes principais: materiais, principalmente a fonte de carbono para a alimentação dos micro-organismos; o processo de fermentação, incluindo a extração e a purificação do polímero e o custo de capital (ativos fixos e variáveis). Com relação aos dois primeiros a parceria entre a Copersucar e institutos de pesquisa da USP (IPT e ICB) promoveram e ainda promovem melhorias no processo de fermentação e na

tecnologia associada à extração, auxiliando na competitividade do PHB.

Outros fatores de importância econômica estão nos insumos energéticos (energia e vapor), que são obtidos através da queima do bagaço da cana-de-açúcar em sistemas de caldeiras, permitindo um grande ganho em custos variáveis e, também, no sistema de extração que utiliza um solvente fabricado pelo próprio produtor do PHB.

9. AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DO PHB (Rosas, 2003)

9.1 INTRODUÇÃO

Bactérias são seres estruturalmente simples e que ocorrem em todos os tipos de *habitats* devido à versatilidade de sua ação metabólica, podendo sobreviver em ambientes que não sustentem outros tipos de vida. Muitas delas possuem ação degradativa devido à produção de enzimas que podem romper as cadeias poliméricas em segmentos que podem ser sintetizados pelas mesmas, podendo assim suprir-se de nutrientes.

Tanto os meios biológicos aeróbios quanto os anaeróbios degradam o PHB pela ação de enzimas extracelulares secretadas pelos micro-organismos. Os produtos finais resultantes dos meios aeróbios são dióxido de carbono, água e biomassa e dos meios anaeróbios são dióxido de carbono, água, metano e biomassa.

Além de bactérias, existe uma variedade de fungos que participam do processo de degradação, sendo que a lista de micro-organismos degradadores aumentou muito nos últimos anos. O PHB é um dos polihidroxialcanoatos mais conhecidos e é degradado por inúmeros micro-organismos dispostos em vários ecossistemas. Segundo Bucci, trezentos e vinte e cinco micro-organismos que degradam o PHB *in vitro* foram isolados dos solos sendo 154 bactérias, 77 estreptomicetos e 94 fungos. Também segundo estes autores, a maior perda de massa de PHB foi registrada na presença de um maior número de fungos (compostagem, turfa e despejos municipais), mostrando a importância dos fungos na degradação dos plásticos.

Embora o PHB seja um biopolímero já comercializado ainda inexistem meios padronizados de avaliar sua biodegradação, tanto em meio aeróbico como em anaeróbico, muito menos em ambientes de complexidade biológica, tais como áreas marítimas e esgotos.

Tendo o conhecimento da fórmula estrutural do PHB e da ação de bactérias sob o mesmo

pode-se sugerir métodos de medição e avaliação da biodegradação, como degradação realizadas em laboratórios que simulam aterros sanitários, marítimos e de mananciais, estudo da alteração de propriedades e de superfície, etc.

A velocidade de biodegradação pode ser influenciada por uma série de fatores como:

- Natureza do polímero;
- Tipos de organismos presentes no meio de degradação;
- área superficial;
- Temperatura;
- pH;
- Umidade;
- Disponibilidade de oxigênio;
- Suprimento de nutrientes.

Segundo Rosas, esses testes possuem normas determinadas pela ASTM, mas não especificamente para os biopolímeros, tornando disto um assunto não muito difuso nas normas. Entretanto, as poucas normas aplicáveis ao PHB (ASTM 5209-92 e a D-5338) surgem a partir do Teste de Sturm, descrito a seguir.

9.2 O TESTE DE STURM (Rosas, 2003)

Dentre os parâmetros de maior importância para se definir a biodegradabilidade do PHB está na produção de gás carbônico em função do tempo. Portanto o teste de Sturm consiste em uma biodegradação aeróbica sendo que é considerado o mais confiável por manter um ambiente microbiológico ativo.

O teste consiste na utilização de aparelhagem simples, como constatado na figura seguinte:

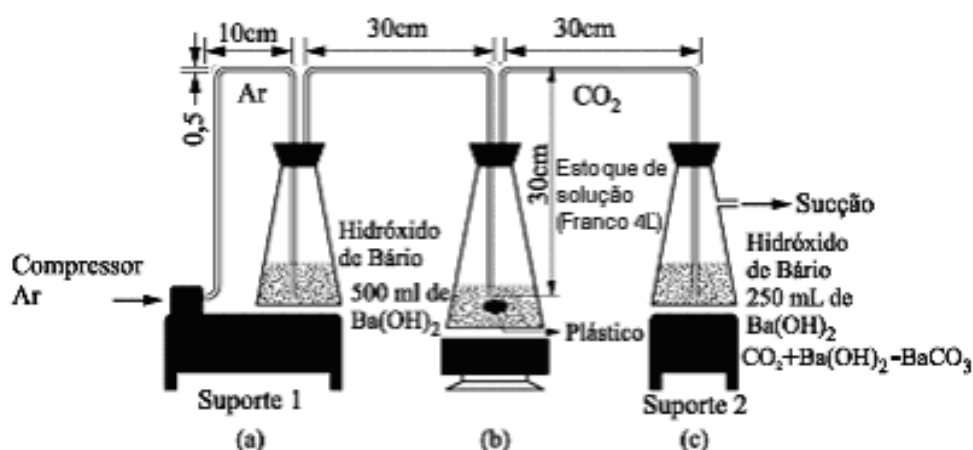


Figura 11 - Esquema de montagem do teste de Sturm

O sistema consiste na injeção de ar no recipiente “A” através de um compressor de ar simples a uma taxa oxigênio de duas bolhas por segundo. Uma amostra do PHB é colocada no recipiente “B” junto a um composto orgânico. Este por sua vez se compõe de 600 g de húmus peneirado com malha de 2,4 mm e misturados em 700 mL de água onde foram depositados 100 g de PHB. Toda a composição acondicionada a uma temperatura média de 58 °C (+/- 2 °C) e monitorada a cada 24 horas durante um período de 60 a 180 dias e com um pH entre 7,9 e 9,0, ou seja, considerado satisfatório para o desenvolvimento e ação de micro-organismos.

Para evitar a entrada de dióxido de carbono no sistema é usado uma solução de 500 mL de água destilada e 2 g de hidróxido de bário. Este último reage com o dióxido de carbono no recipiente “A” formando carbonato de bário e água. Assim, é introduzido apenas oxigênio no recipiente “B”.

O recipiente “B” estará desprovido de dióxido de carbono até então, sendo que esse gás, quando monitorado será exclusivamente resultado da degradação do biopolímero.

No recipiente “C” deverá conter 250mL de água destilada com hidróxido de bário que irá variar dependendo do aumento ou da redução da velocidade de biodegradação do polímero.



Figura 12 - Reação química do teste de Sturm

O monitoramento pode ser realizado em um período de 60 a 180 dias com medições diárias auxiliada pelo processo de retrotitulação com ácido clorídrico. O único problema encontrado foi quanto à limpeza dos tubos de vidro dos recipientes devido ao acúmulo de carbonato de bário. Nos tubos de entrada de ar a desobstrução foi de uma ou duas vezes por semana. Nos tubos do recipiente de saída a limpeza era diária. A limpeza era realizada com arames finos ou bastões do tipo cotonete. Já o recipiente de reator deve de ser movimentado ao menos uma vez por semana a fim de impedir o endurecimento do composto orgânico, sendo que quando ocorrido pode ser limpo com arame fino. Outro ponto a destacar é a adição de água ao recipiente a fim de deixar uma consistência próxima da inicial e inibir rotas únicas de biodegradação em certas regiões do composto.

Os recipientes em si devem ser trocados a cada dez dias em média. As rolhas de fechamento são revestidas com resina epóxi e, quando em estado crítico de deterioração, as rolhas devem ser substituídas.

9.3 SIMULAÇÕES DE AMBIENTES (Bucci, 2003)

Bucci realizou testes práticos de biodegradação com amostras de PHB com o objetivo de conhecer a taxa de biodegradação em oito ambientes diferentes.

Quadro 3 - descrição dos ambientes para simulação de biodegradação

Meio	Descrição	pH Inicial
I	Caixa D'água de Residência	8,49
II	Esterco de Cama de Aviário	8,29
III	Resíduos Orgânicos Residenciais Diários	8,35
IV	Terra de Jardim	6,64
V	Lodo Proveniente de Reator Anaeróbico	7,05
VI	Água do Rio Ribeirão Garcia	7,27
VII	Caixa de Gordura de Cantina	4,5
VIII	Fossa Séptica	8,95

Bucci utilizou apenas amostras de PHB natural, com o objetivo de facilitar a avaliação dos resultados. As amostras foram obtidas do fundo e da lateral dos potes e da superfície da tampa dos potes injetados na Plasvale (figura) que foram cortadas nas dimensões 30 x 30 mm e com espessura de $1,24 \pm 0,3$ mm. Posteriormente foram acondicionados a temperatura ambiente por uma hora, identificadas e pesadas individualmente em balança analítica (média de $1,34 \pm 0,3$ g).

Para a confiabilidade dos testes, Bucci reuniu as amostras de grupos de cinco (quintuplicata) e as acondicionou nos oito ambientes descritos no quadro.

Quadro 4 - Média de Percentagem de Biodegradação das Amostras nos oito ambientes

Dias	Meio I	Meio II	Meio III	Meio IV	Meio v	Meio VI	Meio VII	Meio VIII
30	0%	3,10%	2,50%	4,72%	0,54%	18,47%	0%	15,29%
60	0%	8,78%	65,33%	13,34%	8,91%	7,65%	0%	75,96%
90	0%	13,75%	100,00%	16,04%	3,77%	8,45%	0%	100,00%
120	0%	23,46%	-	21,54%	18,07%	14,34%	0%	
150	0%	24,85%	-	38,25%	6,63%	13,88%	0%	
180	0%	45,09%	-	31,01%	15,36%	23,78%	0%	

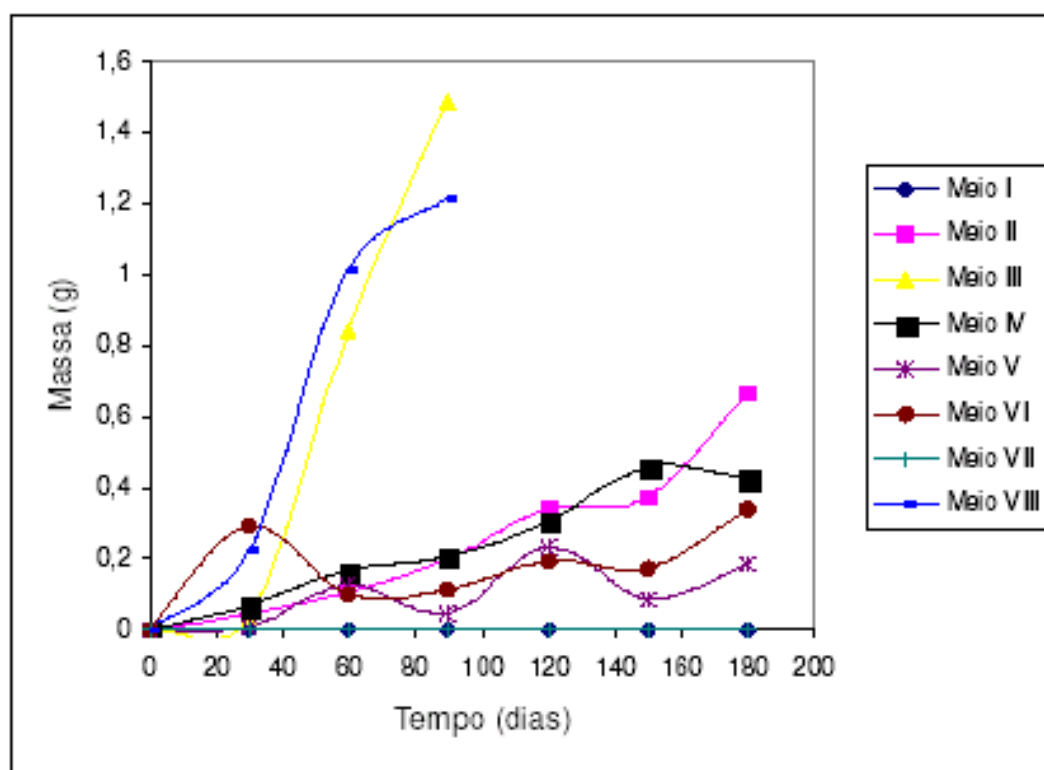


Gráfico 1 - Comparação da biodegradação dos ambientes

10. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar de todas as vantagens até então apresentadas, o PHB enfrenta como maior dificuldade o seu custo de obtenção e a melhoria de suas propriedades mecânicas com preservação da sua biodegradação.

Para o primeiro caso muito já foi feito, visto que o PHB produzido pela PHB Industrial possui o processo mais barato com relação a produção mundial, sendo que o preço internacional se encontra próximo aos US\$ 20,00 / Kg (Nascimento, 2001). Na Inglaterra o custo chega a US\$ 14,00 e o PHB com tecnologia Copersucar custa US\$ 5,00 (site comciencia, 2003). Apesar da vantagem econômica, o custo de um PHB ainda é relativamente alto, uma vez q olefínicos são encontrados na faixa de US\$ 1,5 o Kg.

Outro fator importante é o melhoramento genético das bactérias utilizadas no acúmulo de ácido α -hidroxibutírico e na descoberta de bactérias que proporcionam boa produtividade. Um caso de destaque é a bactéria *Burkholderia sacchari* (anteriormente chamanda de IPT 101), utilizada para a produção do PHB a partir da sacarose. Estudos ainda estão sendo feitos a cerca desta bactéria, incluindo um melhoramento genético, obtendo-se o mutante IPT 189 que tem maior capacidade de acúmulo do copolímero Polihidroxibutirato-co-valerato que a IPT 101 e a *Alcaligenes eutrophus* (site IPT).

Quando a questão é a melhoria das propriedades mecânicas, a utilização de blendas tem sido arduamente utilizada.

Blendas são misturas de materiais com o intuito de reunir propriedades de interesse ou até mesmo a descoberta de novas propriedades (Mano, 2003). Existem basicamente três caminhos para a obtenção de blendas:

1. A partir de soluções com solvente comum e posterior evaporação do mesmo (escala laboratorial);
2. Polimerização de um componente na presença de outro, como no caso do Poliestireno de alto impacto (PSAI – Poliestireno com borracha butílica);
3. Mistura mecânica no estado fundido (método industrial utilizando extrusora de rosca dupla)

Quanto a questão são as blendas, o objetivo principal está na diminuição da fragilidade do material e como objetivo secundário aumentar degradabilidade de outros. Portanto, as blendas podem ser parcialmente biodegradáveis, como a blenda de Polietileno de baixa densidade (PEBD) com monômeros de PHB, ou totalmente biodegradáveis como blendas de PHB e farinha-de-madeira ou PHB e Policaprolactona (PCL).

11. REFERENCIAS

BRASIL. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros curriculares nacionais: meio ambiente, saúde** / Secretaria de Educação Fundamental. – Brasília: 128p.

BUCCI, D. **Avaliação de embalagens de PHB (Poli (ácido 3-hidroxibutírico)) para alimentos**. 2003. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

DANTAS, Rebeca L.; LIMA, Carlos A. P. de. **Considerações sobre a qualidade de embalagens plásticas recicladas**. 2007. 10 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Departamento de Química da Uepb, Universidade Estadual da Paraíba, Paraíba, 2007.

DRUMMOND, A. **Produção de Biopolímeros - Parte I, notas de estudo de engenharia química**. 2009. 52 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Bioquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

NASCIMENTO, J. **Estudo da processabilidade e da caracterização do poli (ácido 3-hidroxibutírico) - PHB obtido a partir de cana-de-açúcar**. 2001. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2001.

NONATO, R., ROSSEL, C. **Obtenção de Polímeros Biodegradáveis a partir de Fontes Renováveis: Cana de Açúcar**. In WORKSHOP ON ENVIRONMENTALLY DEGRADABLE AND RECYCLABLE POLYMERS IN LATIN AMERICA, 1999, Campinas.

SACCARDO, A. **Tipos de embalagens para carnes**. 2009. 57 f. Monografia (Especialização) - Curso de Medicina Veterinária, Faculdade Metropolitana Unidas, São Paulo, 2009.