

**15º Congresso Brasileiro de Polímeros**  
**27 a 31 de outubro de 2019**

## **BIODEGRADAÇÃO AERÓBIA DE COMPÓSITOS DE PHB (poli-hidroxibutirato) COM FIBRAS VEGETAIS**

**Adriana da S. Moura<sup>1\*</sup>, Gabriela M. Miranda<sup>2</sup>, Flávia S. de Fraga<sup>3</sup>, Vinícius P. Machado<sup>4</sup>, Gabriela L. de Souza<sup>3</sup>, Cláudio C. Frankenberg<sup>4</sup> e Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>**

*1- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS*

*2- Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS*

*3 – Escola de Ciências, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS*

*4 – Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, RS*

*\*[adrimoura10@gmail.com](mailto:adrimoura10@gmail.com)*

**Resumo:** O consumo crescente de polímeros termoplásticos está diretamente relacionado aos problemas ambientais de acúmulo de grandes proporções de resíduos em aterros sanitários. Compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais, de origem agroindustrial, podem contribuir com a redução de resíduos, devido a sua característica biodegradável. Deste modo, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver biocompósitos de PHB (polihidroxibutirato) reforçado com fibras vegetais e avaliar o processo de biodegradação aeróbia dos mesmos. Foram utilizados 2 tipos de fibras vegetais para reforçar a matriz polihidroxibutirato (PHB): pó de Itaúba (ITA) e casca de arroz (CA), com teor de 30% nos compósitos (PHB/ITA e PHB/CA). Ensaio de biodegradação aeróbia foi realizado nas amostras para quantificar o CO<sub>2</sub> produzido durante 64 dias. Resultados de este estudo mostraram que a amostra de PHB/ITA apresentou comportamento de biodegradação similar a amostra de PHB.

**Palavras-chave:** PHB, Itaúba, Casca de Arroz, Compósito, Biodegradação aeróbia.

### ***Aerobic Biodegradation of Composites based on PHB with Natural Fibers***

**Abstract:** The growing consumption of thermoplastic polymers is directly related to environmental problems of the big waste proportions in landfills. Polymeric composites reinforced with natural fibers can contribute with the waste reduction, due to its biodegradable characteristics. That way, the main aim of this work is to develop PHB (polyhydroxybutyrate) composites reinforced with natural fibers and to evaluate the chemical composition of the new material and the aerobic biodegradation process of them. It was used 2 types of natural fibers to reinforce the PHB matrix: Itaúba powder (ITA) and Rice Husk (CA), with concentration 70/30 (PHB/ITA and PHB/CA). Aerobic biodegradation assay was performed in the samples to quantify the CO<sub>2</sub> produced during 64 days. PHB/ITA sample shown similar biodegradation behavior to the PHB sample.

**Keywords:** PHB, Itaúba, Rice Husk, Composite, Aerobic Biodegradation.

### **Introdução**

A busca de novas alternativas de materiais mais sustentáveis nos direciona a uma crescente investigação. Assim, a preocupação com o uso ótimo dos recursos naturais tem sido constante (1). A preocupação em utilizar completamente os recursos da extração madeireira torna viável o desenvolvimento de novos materiais a partir dos resíduos (2). Estima-se que 40 a 60% do volume total de uma tora de madeira tenha aproveitamento comercial, o que significa que 50% desse volume são resíduos, ou ainda, a cada 10 árvores cortadas 5 não são aproveitadas (1). Dentre outros resíduos

destaca-se a casca de arroz (CA), pois na região oeste do estado do RS, no município de Uruguaiiana um dos maiores produtores nacionais de arroz. A estimativa da safra de 2019, é de 11,2 milhões de toneladas do grão que, geram 2,64 milhões de toneladas de resíduos (CA), segundo IBGE (3). O desenvolvimento de materiais compósitos, baseados em matrizes poliméricas e reforçados com fibras vegetais, tem como objetivo ser uma alternativa para contribuir com a redução de acúmulo de resíduos e no desenvolvimento de materiais mais amigáveis ao meio ambiente. Além disso, o uso dessas fibras pode otimizar o aproveitamento dos resíduos agroindustriais. Estudos em desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com fibras vegetais foram motivados pela necessidade de proteção ao meio ambiente, associada à viabilidade econômica do aproveitamento desses resíduos (4). Pois além do reforço ser proveniente de fonte renovável, a matriz polimérica também é biodegradável (5) (6). Polihidroxibutirato (PHB), além de ser um polímero biodegradável em condições apropriadas, é obtido de fontes renováveis como a cana-de-açúcar (7). Além disso, a produção desse polímero traz benefícios ambientais, como o sequestro de carbono pelo plantio da cana-de-açúcar (8). A combinação de um polímero biodegradável de fonte renovável com rejeitos agroindustriais pode gerar uma valiosa contribuição ambiental, frente aos problemas de descarte de embalagens poliméricas em aterros sanitários, reduzindo expressivamente seu tempo de degradação (9). Neste contexto, o objetivo deste trabalho é a utilização de fibras vegetais, como o pó de madeira Itaúba e a CA, como reforço em matriz polimérica biodegradável (PHB) e avaliar as propriedades mecânicas desses e o processo de biodegradação aeróbia por meio da quantificação do CO<sub>2</sub> produzido durante 57 dias.

## **Experimental**

### *Materiais*

As fibras utilizadas neste estudo são oriundas de diferentes locais: Itaúba, ITA – é originária da indústria moveleira da serra gaúcha e foi cedida pela Universidade de Caxias do Sul (UCS); Casca de arroz-CA é originária da safra 2016 e oriunda da cidade de Uruguaiiana no Rio Grande do Sul. PHB (1,25 g/cm<sup>3</sup>) foi fornecido, em pó, pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), procedente da empresa PHB Industrial do Estado de São Paulo.

### *Preparação dos compósitos e dos corpos de prova*

Os compósitos de PHB com reforços de ITA e CA foram produzidos em uma Câmara de mistura DVE - HAAKE Rheodrive 7 Rheomix OS, a temperatura de 180°C, por 7 minutos com rotação de 60 rpm. A granulometria usada foi de 250 µm, com teor de fibra de 30%, obtendo-se assim PHB/ITA e PHB/CA (70/30). Os compósitos foram triturados em moinho SM 300 Retsch, com rotação de 1500 rpm, durante 3 min, até passar por peneira de 13 mm. O material moído foi injetado na Mini-injetora Thermo Scientific/Haake modelo Minijet II, com pressão 450 bar, recalque 300 bar, tempo de injeção de 10 segundos e temperatura de trabalho entre 180°C a 210°C, e temperatura do molde de 40°C.

### *Caracterização*

A morfologia dos compósitos, bem como das fibras, foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) em um equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários. As amostras foram metalizadas com ouro. Durante o MEV, Espectroscopia de Raios-X por dispersão de Energia (EDS) foi realizado a análise elementar das fibras. Além disso, foi realizado Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum One equipado com o acessório UATR de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, a fim de as alterações nas características estruturais do PHB após a incorporação das fibras.

### *Ensaio de Biodegradação Aeróbia em solo*

Avaliação da Biodegradação Aeróbia em solo foi realizada nas amostras de PHB/ITA e PHB/CA (materiais de teste – MT) em respirômetros de Bartha sob as condições da ISO 17556:2012 (25°C)

em estufa microbiológica durante 64 dias. O solo utilizado era composto de três partes iguais de areia, terra vermelha e esterco bovino. PHB foi utilizado como controle positivo (CP) e polipropileno (PP) como controle negativo (CN). O sistema que continha apenas solo foi denominado branco (B). As reações químicas apresentadas nas Eq. (1) a Eq. (3) foram utilizadas para a relação estequiométrica e as Eq. (4) a Eq. (6) para quantificar o CO<sub>2</sub> produzido (onde *V* é o volume de HCl utilizado na titulação, e *y* a massa de carbono da amostra (MT, CP ou CN), conforme a ISO 17556:2012.



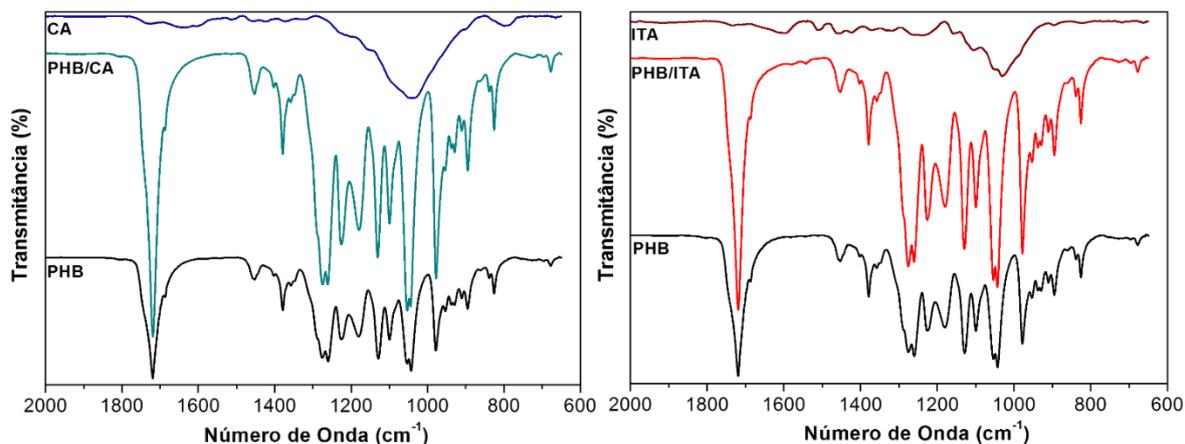
$$mg \text{ CO}_2 \text{ produzido} = \left( \frac{0,43M \times 10 \text{ mL}}{0,24M} - (V_B, MT, CP \text{ ou } CN) \right) \times \frac{0,24 M}{2} \times 44 \frac{g}{mol} \quad (4)$$

$$mg \text{ CO}_2 \text{ teórico} = \frac{y \times 44 \frac{g}{mol}}{12 \frac{g}{mol}} \quad (5)$$

$$\% \text{ Biodegradação} = \frac{mg \text{ CO}_2 \text{ produzido}_{MT,CP \text{ ou } CN} - mg \text{ CO}_2 \text{ produzido}_B}{mg \text{ CO}_2 \text{ teórico}_{MT,CP \text{ ou } CN}} \quad (6)$$

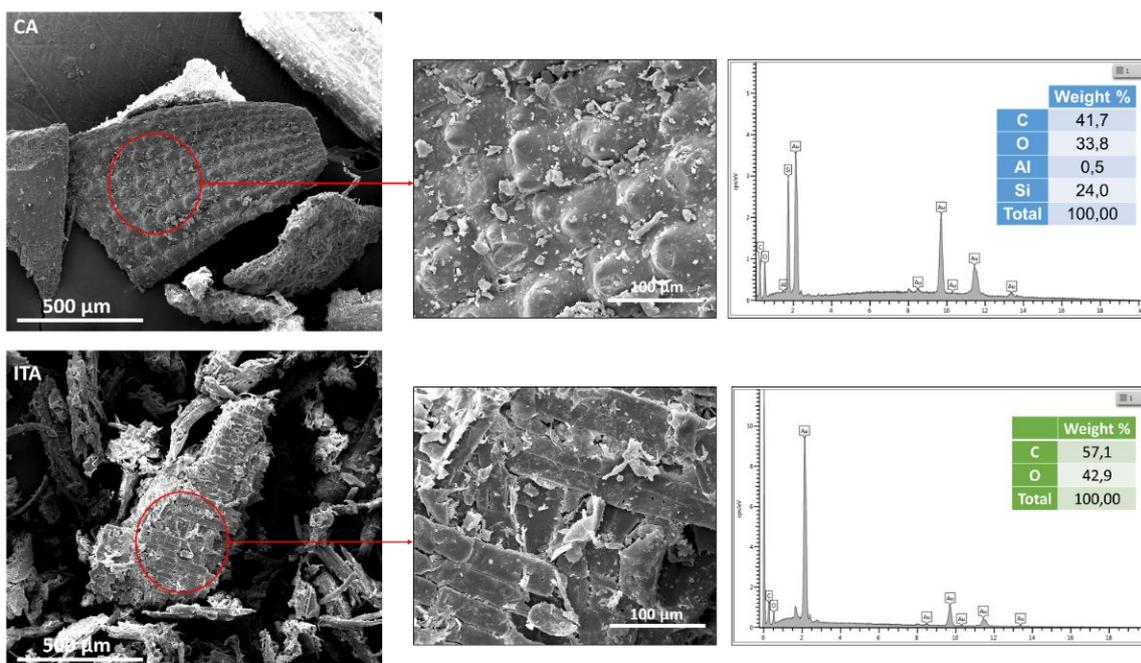
## Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR das fibras (CA e ITA), dos compósitos (PHB/CA e HB/ITA) e do PHB puro estão apresentados na Fig. 1. No espectro do PHB é possível observar suas bandas características (10): 1720 cm<sup>-1</sup> (-C=O de éster), 1450 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> deformação assimétrica), 1380 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> deformação simétrica) e 824 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub> ligado). Além disso, foram observadas bandas em 2974 e 2932 cm<sup>-1</sup> referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico de -CH, respectivamente). Nos compósitos observa-se as mesmas bandas que no PHB puro, porém estas bandas apresentaram maior intensidade. Em relação ao espectro de FTIR da fibra de CA, observa-se as bandas em 1039 e 789 cm<sup>-1</sup> referentes a Si-O-Si, bem como em 3340 cm<sup>-1</sup> (-OH), não mostrado no espectro.



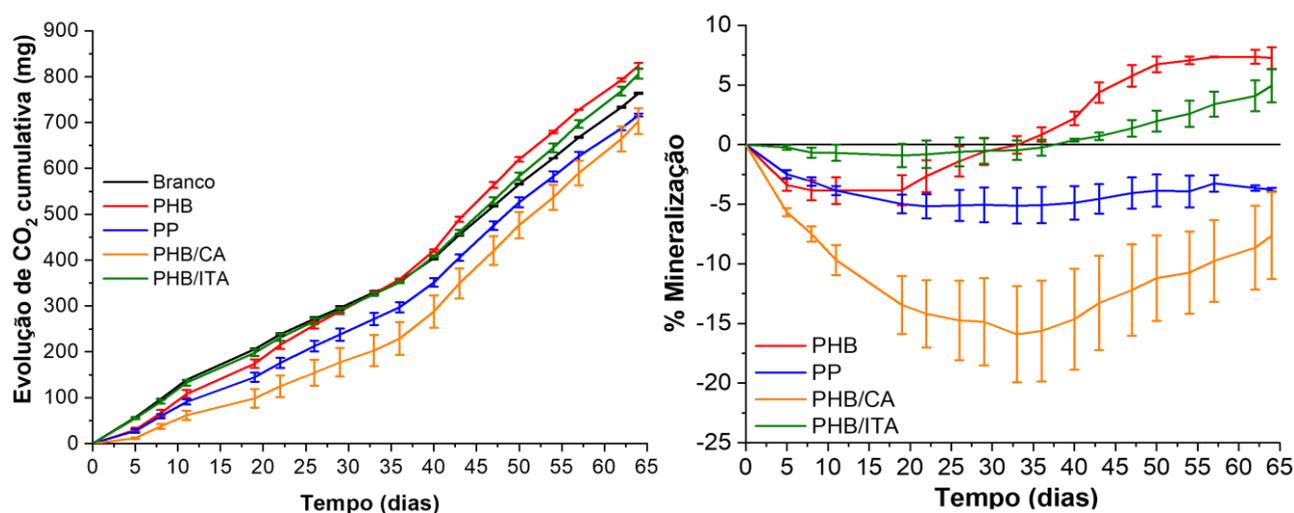
**Figura 1**– Espectros de FTIR das fibras CA e ITA, PHB e seus compósitos (PHB/CA e PHB/ITA) no intervalo de 2000 a 600 cm<sup>-1</sup>.

As bandas em 1733 cm<sup>-1</sup>, 1633 cm<sup>-1</sup>, 1600 cm<sup>-1</sup>, 1508 cm<sup>-1</sup>, 1455 cm<sup>-1</sup>, 1425 cm<sup>-1</sup>, 1371 cm<sup>-1</sup>, 1314 cm<sup>-1</sup> e na região de 2930-2850 cm<sup>-1</sup> são correspondentes à celulose, hemicelulose e lignina (11). De acordo com a literatura, a composição da CA varia com a composição do solo e as condições ambientais. Normalmente, ela é composta por aproximadamente 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de resíduos inorgânicos (12). Na Fig.2 estão apresentadas as imagens de MEV-FEG e espectros de EDS das fibras. No espectro de EDS de CA, é possível observar a presença de Silício (Si), corroborando com a análise de FTIR. Já o espectro de EDS de ITA, apresentou composição a esperada (Carbono e Oxigênio), a qual também foi observada pelo FTIR.



**Figura 2**– Imagens de MEV-FEG da superfície, espectros de EDS e composição das fibras CA e ITA.

Por meio das curvas de Evolução de CO<sub>2</sub> cumulativa e da % Mineralização (Fig.3) observa-se que até 40 dias todas amostras apresentaram uma produção de CO<sub>2</sub> menor que a amostra Branco (solo sozinho). Um fator que pode ter influenciado nesta mineralização negativa é o fato de que as amostras eram partes de peças injetadas, uma vez que na literatura já foi relatado uma Mineralização de ~90% para filmes de PHB em 110 dias de exposição [13].



**Figura 3**– Curvas da Evolução de CO<sub>2</sub> cumulativa x Tempo para o Branco, PHB, PP, PHB/CA e PHB/ITA e a % Mineralização x Tempo (dias) para todas amostras, exceto o Branco.

No entanto, após este período, um aumento na produção de CO<sub>2</sub> é observado principalmente para o PHB puro e PHB/ITA, exibindo uma possível tendência do comportamento de biodegradação aeróbia destas amostras. PP continuou apresentando % mineralização negativa, o que é esperado pela norma, uma vez que materiais de base poliolefínica podem oferecer uma barreira física que limita a distribuição de carbono e nutrientes para os microrganismos (13).

## Conclusão

Quando comparadas as curvas de evolução de CO<sub>2</sub> cumulativa e % Mineralização, nota-se que PHB/ITA apresentou um perfil de biodegradação aeróbia similar, ao PHB puro. No entanto, o teste mostra uma tendência. O experimento será finalizado em 180 dias de biodegradação. Através do FTIR foi possível observar que as fibras foram incorporadas com sucesso na matriz do PHB e a partir do EDS foi confirmada a composição destas fibras, demonstrando o alto teor de Si na casca de arroz.

## Agradecimentos

CAPES – Código de Financiamento 001, CNPq, LAPOL-UFRGS e Escola de Ciências/PUCRS.

## Referências

1. F. T. M. Mady, *Conhecendo a madeira : informações sobre 90 espécies comerciais*. [Brazil]: Edição SEBRAE; 2000. 212 p.
2. E. D. Acosta; A. Bolzan; M. A. Livia *J. Supercrit. Fluids*. 2014, 95, 92–99.
3. IBGE. IBGE | Agência de Notícias | IBGE prevê safra de grãos 3,1% maior em 2019. IBGE, 2019. Available from: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/23539-ibge-preve-safra-de-graos-3-1-maior-em-2019>
4. P.A. Santos; M. A. S. Spinacé; M. A. de Paoli *Polím. Ciên. e Tecnol.* 2009, 19, 1, 31–9.
5. S-H. Lee; S. Wang *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2006, 37, 1, 80–91.
6. D. Castro; E. Frollini; J. Marini; A. Fruvolo-Filho *Polím.* 2013.
7. S. Y. Lee, J. Choi , H. H. Wong *Int. J. Biol. Macromol.* 1999, 25, 31–36.
8. M. Domínguez-Díaz; A. Romo-Uribe *Bioinsp. Biomim. Nanobiomat.* 2012, 1, 4, 214–20.
9. K. G. Satyanarayana , G. G. C. Arizaga, F. Wypych *Prog. Polym. Sci.* 2009, 34, 9, 982–1021.
10. L. F. Rivas; S. A. Casarin; N. C. Nepomuceno; M. I. Alencar; J. A. M. Agnelli; E. S. de Medeiros *Polím* 2017, 27, 2, 122–128.
11. F. R. Vieira, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual Paulista, 2018.
12. M. T. F. Pouey, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
13. E. Castro-Aguirre; R. Auras; S. Selke; M. Rubino; T. Marsh *Polym. Degrad. Stab.* 2017, 137, 251–71.