

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

MARIA APARECIDA COCIA

POLÍMEROS SINTÉTICOS E BIOPOLÍMEROS

BAURU

2011

MARIA APARECIDA COCIA

POLÍMEROS SINTÉTICOS E BIOPOLÍMEROS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas como parte dos requisitos para obtenção de título de bacharel em Química, sob orientação do prof. Dr. Dorival Roberto Rodrigues.

BAURU
2011

C6639p	<p data-bbox="553 1381 812 1409">Cocia, Maria Aparecida</p> <p data-bbox="553 1444 1274 1539">Polímeros sintéticos e biopolímeros / Maria Aparecida Cocia - - 2011. 30f. : il.</p> <p data-bbox="553 1577 1274 1640">Orientador: Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues. Co-orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Cerino Coutinho.</p> <p data-bbox="553 1677 1274 1740">Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Sagrado Coração - Bauru - SP</p> <p data-bbox="553 1778 1274 1873">1. Polímeros sintéticos. 2. Biodegradação. 3. Biopolímeros. 4. Cana-de-açúcar. I. Rodrigues, Dorival Roberto. II. Coutinho, Ana Paula Cerino. III. Título.</p>
--------	---

MARIA APARECIDA COCIA

POLÍMEROS SINTÉTICOS E BIOPOLÍMEROS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas da Universidade Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel sob orientação do Prof. Dorival Roberto Rodrigues.

Banca examinadora:

Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues
Universidade Sagrado Coração

Prof. Dr. Ana Paula Cerino Coutinho
Universidade Sagrado Coração

Prof. Ms. Setsuko Sato
Universidade Sagrado Coração

Bauru, 07 de dezembro de 2011.

Dedico este trabalho a meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado a oportunidade de vida e conhecer um pouco de sua obra através da química; aos meus pais, por terem acreditado no meu potencial e esforço, me incentivando e ajudando da melhor forma possível, mostrando-me que o estudo é o melhor caminho a se seguir, mas principalmente por hoje ser quem sou; aos meus irmãos pela presença fundamental; e ao meu namorado, que me incentivou a iniciar os estudos e a todo momento esteve ao meu lado. Ao corpo docente, agradeço pela dedicação as aulas que fez que, com o passar do tempo criássemos uma forte relação de amizade que ficará presente em minha memória com muito carinho.

“A era da procrastinação, das meias medidas, dos expedientes que acalmam e confundem, a era dos adiamentos está chegando ao fim. No seu lugar, estamos entrando na era das conseqüências.” (Winston Churchill, 1936).

RESUMO

Este trabalho visa descrever algumas propriedades dos plásticos sintéticos derivados do petróleo, discutindo principalmente a característica de sua biodegradabilidade. Tais materiais podem apresentar maior ou menor tendência à degradação e aqueles que são mais resistentes acabam por constituir um material poluidor em função de seu longo tempo de permanência no meio ambiente. A partir da discussão das propriedades dos polímeros em função de sua tendência em degradar bioquimicamente, podem ser traçadas estratégias de gerenciamento desse resíduo sólido urbano para a produção dos bioplásticos derivados de material orgânico. Neste trabalho é discutido o mecanismo de produção de biopolímeros por processos bioquímicos fermentativos realizados por bactérias específicas que metabolizam o açúcar como substrato. Esta tecnologia, apesar de relativamente recente e mais cara do que aquelas envolvidas na assimilação dos plásticos sintéticos pelo ambiente, apresenta a grande vantagem de garantir a rápida degradação do material polimérico permitindo sua total integração ao ciclo de matéria e energia natural sem gerar produtos tóxicos. No Brasil, a tecnologia dos bioplásticos é uma realidade de forte impacto sócio-ambiental. A economia de recursos e energia em vários processos industriais, como, por exemplo, a produção de cana-de-açúcar e o aproveitamento de materiais orgânicos para produção do bioplástico, são vantagens financeira e ecologicamente corretas que colocam o país na vanguarda ambiental.

Palavras-chave: Polímeros sintéticos. Biodegradação. Biopolímeros. Cana-de-açúcar.

ABSTRACT

This work aims to describe some properties of the synthetic plastic derived from petroleum, mainly discussing the characteristic of its biodegradability. Such materials may present higher or lower tendency to degradation and those which are more resistant end up constituting a polluting material, because of their long period of permanence in the environment. From the discussion on the properties of the polymers according to its tendency to biochemically degrade, some strategies of management of this municipal solid waste can be developed for the production of bioplastics derived from organic material. In this work, it is discussed the mechanisms of production of biopolymers by biochemical fermentation processes realized by specific bacteria which metabolise the sugar as a substrate. This technology, despite being relatively recent and more expensive than those ones involved in the assimilation of synthetic plastic by the environment, presents the great advantage of guaranteeing the fast degradation of the polymeric materials, allowing their total integration to the natural matter and energy cycle without producing toxic products. In Brazil, the bioplastics technology is a reality of great socio-environmental impact. The economy of resources and energy in various industrial processes, as, for instance, the sugar cane production and the use of organic materials for the production of the bioplastic, are financial and ecological correct advantages which place the country in the environmental forefront.

Keywords: Synthetic polymers. Biodegradation. Biopolymers. Sugar cane.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físico- químicas do PHB obtido pela Copersucar	25
---	----

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Representação de cadeias poliméricas de mesma e diferentes espécies de monômeros	13
Figura 2 -	Estrutura amorfa e cristalina de cadeias poliméricas.....	15
Figura 3 -	Estrutura química dos poli(hidroxicanoatos) (PHAs): a) poli(hidroxibutirato); b) poli(hidroxivalerato) e, c) poli(hidroxibutirato-covalerato).....	21
Figura 4 -	Esquema do processo de obtenção do PHA.....	22
Figura 5 -	Fatores que influenciam na síntese de PHA por bactérias.....	23
Figura 6 -	Células bacterianas contendo grânulos de polímero biodegradável, da família dos poli-hidroxicanoatos (PHA) no seu interior (fotomicrografia eletrônica).....	24

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	PLÁSTICOS: POLÍMEROS SINTÉTICOS.....	14
2.1	PROPRIEDADES.....	14
2.1.1	Polímeros de adição e de condensação.....	15
2.1.2	CRISTALINO/ AMORFO.....	15
2.1.3	TERMOPLÁSTICOS/ TERMOFIXOS.....	16
2.1.4	CONFIGURAÇÃO: ISOTÁTICA, SINDIOTÁTICA E ATÁTICA.....	16
3	DEGRADAÇÃO.....	18
3.1	BIODEGRADAÇÃO.....	19
4	POLÍMERO: DERIVADO DE MATERIAL ORGÂNICO.....	20
4.1	POLÍMEROS PHAs.....	20
4.2	PRODUÇÃO DO PHB.....	21
4.3	PROPRIEDADES DA FAMÍLIA PHA.....	24
4.4	AÇÃO DOS MICROORGANISMOS NA BIODEGRADAÇÃO.....	26
4.5	TECNOLOGIA EM TERRITÓRIO BRASILEIRO.....	26
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	27
	REFERÊNCIAS.....	29

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do que se conhece por “civilização humana”, o homem retira da natureza os materiais necessários à sua sobrevivência e conforto. Muitos destes recursos foram e são empregados na fabricação de objetos, na confecção de materiais e na produção de substâncias que tornam nossa vida mais eficiente, segura e saudável. Entretanto, há atualmente o desafio de se vencer as limitações práticas envolvidas no (re)aproveitamento destes recursos, imposição dos novos compromissos ambientais que caracterizam a sociedade moderna. Assim, inovações alcançadas pelas pesquisas científicas e pela evolução tecnológica possibilitaram a produção de novos produtos com importantes aplicações a partir de materiais biológicos e do reaproveitamento dos insumos. (CANTO, 1995).

Polímeros biológicos existem desde a primeira célula existente, já que toda célula possui DNA (cadeia polimérica natural), sendo alvo de estudos desde os mais remotos tempos. Os polímeros sintéticos, porém, somente surgiram no último século.

A tecnologia passou a fazer parte do cotidiano do homem, favorecendo a criação de novos objetos para seu uso como os polímeros sintéticos, que ainda estão em constante desenvolvimento para maior conforto e praticidade no dia-a-dia do ser humano.

“Podemos dizer que a humanidade, que já vivenciou as idades da Pedra Lascada, da Pedra Polida e dos metais, encontra-se atualmente na Era dos Plásticos.”(CANTO, 1995 p.7).

“Nossos descendentes, no futuro, talvez se refiram à nossa época como sendo a era dos plásticos.” (UNIVERSIDADE..., [2009?]).

Leves e resistentes, práticos e versáteis, duráveis e relativamente baratos, eles são umas das expressões máximas da idéia da tecnologia a serviço do homem. Contudo, em virtude da sua não-degradabilidade [...] eles podem representar uma séria ameaça ao meio ambiente. (CANTO, 1995, p.7).

Ao analisar o percurso do plástico, por exemplo, copos, embalagens de alimentos, garrafas de refrigerante, todos derivados de polímeros sintéticos, até que seja útil, ele não possui tempo de vida determinado, pois se sabe que sua durabilidade é “indeterminada”, tendo então a praticidade de utilizar copos baratos e a não preocupação com o que fazer após o consumo; alimento livre de contaminação nas prateleiras até chegar às residências, vendedor e consumidor sem a preocupação de que a embalagem por si só possa ter deixado o alimento em contato com o ambiente e contaminado. Mas a partir desse ponto é que começa a preocupação, pois sua durabilidade irá permanecer ainda por décadas e séculos, que nos

exemplos citados, se tratam de plásticos ligeiramente descartados, e somados se tornam um gigantesco problema.

Os lixões e aterros passaram a ficar supersaturados, pois a demanda de material é grande, os polímeros sintéticos não se degradam e impedem a degradação de matérias orgânicas. Como política de controle, já há algum tempo, esse vem sendo um tema de debates e mudanças para uma solução entre organizações responsáveis pelo tema, como cientistas e ambientalistas. Algumas atividades como controle desses plásticos, por exemplo, a reciclagem e a incineração, já estão sendo utilizadas, porém a demanda desses resíduos é grande o suficiente para que sejam destinadas a esses processos.

Diante desse desafio, a proposta a ser utilizada é a biodegradação desses polímeros, se integrando completamente no meio inserida em pouco tempo, havendo então nova definição para os polímeros industrialmente produzidos:

“Os polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos: polímeros sintéticos e biopolímeros (polímeros naturais). Polímeros sintéticos são sintetizados por cientistas, enquanto os biopolímeros são sintetizados pelos organismos. [...]”. (BRUICE, 2006, p. 560). Este trabalho tem basicamente dois objetivos principais: apresentar e discutir algumas propriedades dos polímeros sintéticos e dos biopolímeros da família polihidroxialcanoato que estejam relacionadas à maior ou menor tendência de biodegradabilidade em cada caso e descrever sucintamente o processo de formação de grânulos poliméricos pelo metabolismo de açúcar por bactérias específicas.

2 PLÁSTICOS: POLÍMEROS SINTÉTICOS

“Muitos materiais sintéticos são poliméricos, isto é, compostos nos quais cadeias ou redes de unidades repetitivas pequenas formam moléculas gigantesas [...]” (ATKINS; JONES, 2006, p. 796).

Popularmente conhecidos como plásticos, os polímeros sintéticos são formados por reações químicas intermoleculares pelas quais os monômeros são ligados á estrutura molecular da cadeia formando-se macromoléculas, sendo classificadas como homopolímero ou copolímero, dependendo da quantidade de espécie de monômero na estrutura.

A figura 1 mostrada abaixo apresenta, à esquerda, a estrutura de uma cadeia que contém apenas uma espécie de monômero (homopolímero): unidades de cloreto de vinila. À direita, é apresentada a cadeia de uma macromolécula com mais de uma espécie de monômero (copolímero): unidades de estireno e de anidrido maléico.

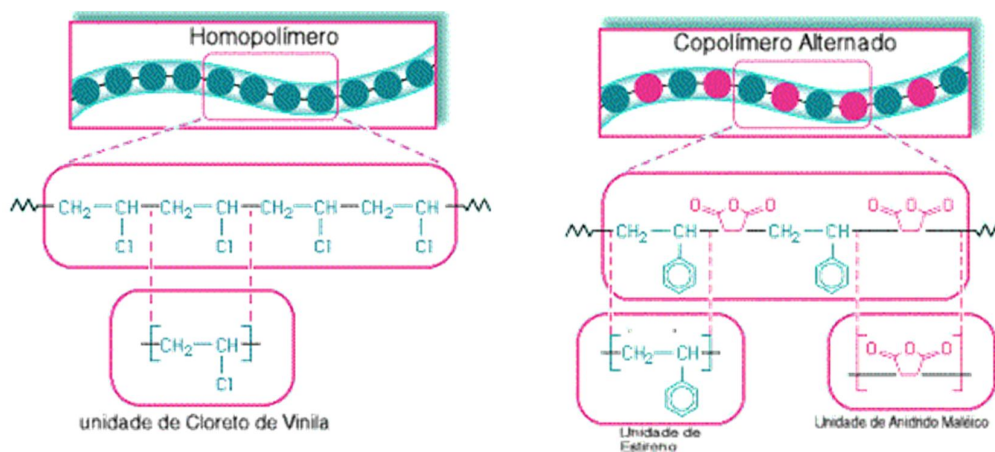


Figura 1- Representação de cadeias poliméricas de mesma e diferentes espécies de monômeros. Fonte: (UNIVERSIDADE..., [2009?]).

2.1 PROPRIEDADES

Polímeros sintéticos puros são geralmente resistentes ao ataque microbiano devido a uma série de fatores, como dureza, absorção limitada de água e tipo de estrutura química. Ainda que os polímeros usados comercialmente possuam componentes como plastificantes, pigmentos, antioxidantes e lubrificantes (constituintes não poliméricos), que proporcionam ao material uma pequena suscetibilidade biológica. (REICH; STIVALIA, 1971 apud CANGEMI; SANTOS; NETO, 2005).

A maior característica do polímero sintético é sua resistência, motivo pelo qual são tão apreciados, do contrário um problema quando descartados, estruturas que duram por muitos anos e que se acumulam todos os dias em lixões e aterros. A seguir serão apresentados processos de polimerização e algumas de suas propriedades.

2.1.1 POLÍMEROS DE ADIÇÃO E CONDENSAÇÃO

Os polímeros sintéticos podem ser classificados em função do processo de construção de sua estrutura em polímeros de adição ou de condensação. Na formação dos polímeros de adição, também conhecidos por polímeros de crescimento de cadeia, ocorre a adição dos monômeros, pela ruptura de uma ligação do tipo PI permitindo a junção das moléculas individuais sem a formação de um subproduto. Ao final de uma cadeia em crescimento existe um sítio ativo, normalmente um radical, ou um cátion ou um ânion que permite a adição de um novo monômero. No processo de formação dos polímeros de condensação, também conhecidos por polímeros de crescimento por etapas, duas moléculas monoméricas são unidas por uma nova ligação covalente formada na remoção de determinados grupos que terminarão por formar um subproduto, normalmente uma pequena molécula como água ou um álcool. As moléculas monoméricas que se unem na formação do polímero têm grupos funcionais reativos em cada terminação (BRUICE, 2006).

A resistência mecânica de um polímero esta diretamente ligada às interações intermoleculares e ao tamanho da cadeia. A polaridade dos grupos funcionais também afeta a intensidade das forças intermoleculares, e contribui para a resistência mecânica[...] (ATKINS; JONES, 2006).

A resistência dos polímeros é ocasionada devido a algumas das propriedades da cadeia polimérica que conferem resistência ao produto, relacionando tamanho e estrutura da cadeia carbônica, como: cristalino e amorfo; termoplástico ou termofixo; configurações isotática, sindiotática e atática.

2.1.2 CRISTALINO/ AMORFO

Os materiais poliméricos possuem a característica de serem cristalinos ou amorfos dependendo de seu nível de organização interna. Os materiais poliméricos cristalinos possuem cadeias altamente ordenadas enquanto que os amorfos são orientados randomicamente. Devido a essa característica, as cadeias cristalinas são mais densas, mais duras e mais

resistentes ao aquecimento, comparadas às cadeias amorfas. Se as cadeias poliméricas possuírem substituintes ou ramificações que as impeçam de estar firmemente unidas, a densidade do polímero é reduzida (BRUICE, 2006).

A figura 3 apresenta um material polimérico com núcleos amorfos e cristalinos, podendo ser observado o alinhamento das cadeias ordenadas e as cadeias sem orientações.

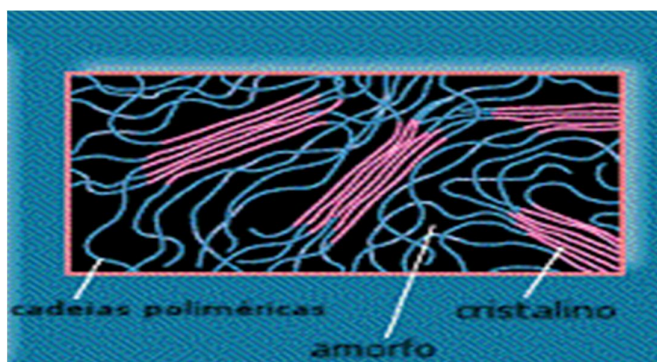


Figura 2 - Estrutura amorfa e cristalina de cadeias poliméricas.
Fonte: (UNIVERSIDADE..., [2009?]).

A energia de vibração das moléculas pode ser alterada com o aumento da temperatura. Quando em estado sólido, a baixas temperaturas, ela é denominada de estado vítreo. Conforme há o aumento da temperatura, as moléculas vibram com mais energia havendo uma transição do estado vítreo para o estado borrachoso, com maior volume, dilatação térmica e maior elasticidade. (UNIVERSIDADE..., 2009).

A intensidade da vibração dessa energia irá variar conforme a orientação e estrutura das macromoléculas, o que as caracteriza em termoplástico ou termofixo.

Atkins e Jones (2006, p. 803) complementa que:

“[...] A viscosidade de um polímero, isto é, sua capacidade de fluir quando fundido, depende do comprimento da cadeia. Quanto mais longas são as cadeias mais emaranhadas elas estão e o fluxo torna-se mais lento.”

2.1.3 TERMOPLÁSTICOS/ TERMOFIXOS

A classificação em termoplástico ou termofixo das cadeias poliméricas é observada através do aumento da temperatura. Alguns plásticos somente podem ser conformados no momento de sua fabricação, caracterizados em termofixos, mais resistente ao calor que os termoplásticos que podem ser conformados mecanicamente, podendo ser reciclados. (CANTO, 1995).

Os termoplásticos possuem em sua cadeia carbônica principal: estrutura linear, apenas carbonos secundários; ou ramificações, carbonos terciários. Sendo assim, a energia de ligação que envolve a ramificação caracteriza esse polímero com menor densidade e mais fracos, o inverso de cadeias lineares. Já os termofixos possuem estrutura em rede e ligações cruzadas o que os tornam uma estrutura rígida e infusível.

“Exemplos de termoplásticos: polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno tereftalato (PET), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) etc.” (PLASTIVIDA, 2009).

2.1.4 CONFIGURAÇÕES: ISOTÁTICA, SINDIOTÁTICA E ATÁTICA

A configuração dos substituintes da cadeia polimérica influencia nas propriedades físicas da macromolécula. Os polímeros na configuração isotática apresentam seus substituintes do mesmo lado da cadeia completamente estendida; já na sindiotática os substituintes se alternam regularmente entre os dois lados da cadeia carbônica. Os dois arranjos possuem probabilidade de serem sólidos cristalinos, pois posicionando os substituintes de maneira regular haverá um rearranjo de acondicionamento mais regular. Já na configuração atática não possuem orientação regular, conseqüentemente não havendo um bom acondicionamento das moléculas, tornando o material menos rígido e mais maciço (BRUICE, 2006).

Os plásticos sintéticos, apesar de existirem desde 1940 com grande avanço aos dias de hoje, causam dois grandes problemas: o uso de fonte não-renovável (como o petróleo) para obtenção de sua matéria- prima e a grande quantidade de resíduos gerada para descarte. Os sintéticos mais utilizados são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(cloreto de vinila) (PVC). (AMASS; TIGHE, 1998 apud FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

3 DEGRADAÇÃO

Degradação é uma ação irreversível nas propriedades dos polímeros, destrói as cadeias carbônicas por ação física e/ou química. A degradação, para um polímero de qualidade de alta durabilidade, é indesejável, mas após seu tempo de vida útil deve-se haver uma forma de esses plásticos estarem inseridos no meio ambiente sem apresentar poluentes, como alternativa de gerenciamento de materiais.

Paoli (2008, p.2) afirma que:

a degradação é qualquer reação química (intra- ou intermolecular) que altere as propriedades de um polímero, como a flexibilidade, a resistência elétrica, a resistência mecânica, a dureza. A causa da degradação pode ocorrer por diversas maneiras, podendo ser causada dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso.

“[...] A degradação de um polímero depende da natureza do mesmo e das condições ambientais, as quais podem variar desde a exposição a fatores abióticos (sol, calor, umidade) até a assimilação por um microrganismo vivo (bactérias e fungos).” (VINHAS, 2007, p. 1584).

Os polímeros podem ser degradados por vários mecanismos como: degradação térmica, degradação mecânica, degradação química, biodegradação, fotodegradação, termo-oxidação, fotoxidação, fotobiodegradação.

3.1 BIODEGRADAÇÃO

Paoli (2008) afirma que, para que haja biodegradação, é necessário que ocorra dois fatos, que um conjunto de microrganismos (bactérias, fungos ou algas) produza enzimas adequadas para quebrar algumas das ligações químicas da cadeia principal do polímero; e que as condições do meio seja adequada, como temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio. Dentro dessas características, deve-se levar em conta a escala de tempo na qual ocorre a biodegradação, sendo viável um período de semanas ou meses.

A biodegradação ou degradação microbiana:

“Ocorre através de enzimas, produzidas por micro-organismos, que degradam o polímero em meio aeróbio ou anaeróbio. Se a remoção do polímero do ambiente for completa, sem gerar resíduos tóxicos, ele será considerado 100% biodegradável.” (NARAYAN, 1998 apud CAMARGO, 2003, p. 4).

Em síntese, a biodegradação ocorre na presença de fatores bióticos (degradação devido à ação de microrganismos) e abióticos (degradação que ocorre devido à ação de agentes, tais como oxigênio, água, luz solar, etc) apropriados, onde as bactérias de início quebram a cadeia carbônica principal e posteriormente se alimentam dos compostos menores.

Bruice (2006, p.584) afirma que:

Os polímeros biodegradáveis são os que podem ser quebrados em segmentos pequenos por reações catalisadas por enzimas. As enzimas são produzidas por micro-organismos. As ligações carbono-carbono dos polímeros de crescimento de cadeia são inertes diante das reações catalisadas por enzimas, portanto não são biodegradáveis, a menos que unidades que possam ser quebradas por enzimas sejam inseridas no polímero. Quando o polímero é enterrado como lixo, os microrganismos presentes no solo podem degradá-lo. Um método usado para fazer um polímero biodegradável envolve a inserção de grupos ésteres hidrolisáveis na estrutura polimérica.

Os polímeros ambientalmente degradáveis (PADs), quando descartados, devem sofrer biodegradação no meio ambiente, onde inúmeros microrganismos naturais habitam. Neste processo biológico, microrganismos degradam compostos orgânicos a substâncias mais simples para obter alimento e energia para o seu crescimento. Substâncias mais simples são então produzidas e inseridas nos ciclos naturais do carbono, nitrogênio e enxofre (VERHOOGT; RAMSAY; FAVIS, 1994 apud CAMARGO, 2003, p. 1).

A obtenção de polímeros biodegradáveis está diretamente ligada a sua matéria prima ser de fonte natural, como plantas (que possuem celulose e o amido), e microorganismos. Os microorganismos são bactérias específicas, responsáveis pela produção da família dos polihidroxialcanoatos (PHAs), onde passou a ter bastante atenção do mundo todo. (CAMARGO, 2003).

4 POLÍMERO: DERIVADO DE MATERIAL ORGÂNICO

Os polímeros constituintes de macromoléculas derivados do petróleo costumam apresentar alta estabilidade e, quando descartados no meio ambiente, tornam-se uma grande ameaça. Além disso, o petróleo é uma fonte não renovável de energia e substâncias, cuja utilização, cada vez mais, se posiciona na contramão dos objetivos ecológicos mundiais. Sendo estes materiais altamente resistentes e, portanto, com longo tempo de duração na natureza, se fez necessário que o homem passasse a estudar novas fontes de matéria prima para a produção de plásticos, fontes renováveis, que em ambiente adequado (presença de água, luz solar, solo, vento e temperatura), pudessem sofrer decomposição, servindo de fonte energética para microrganismos, ou seja, se integrando completamente no meio inserido.

“[...] o interesse na utilização de produtos que tenham origem vegetal e a produção de materiais, principalmente plásticos com caráter biodegradável tem se intensificado como política em diversos setores da sociedade.” (DA RÓZ, 2003, E5).

“Polímeros biodegradáveis são materiais que se degradam em dióxido de carbono, água e biomassa, como resultado da ação de organismos vivos ou enzimas.” (ROSA; LOTTO; GUEDES, 2004, apud FRANCHETTI; MARCONATO, 2006, p. 813).

4.1 POLÍMEROS PHAs

No Brasil, a tecnologia para produção de plásticos biodegradáveis iniciou-se em meados de 1990, tendo iniciativa a partir do projeto entre IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo), Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Açúcar e Alcool do Estado de São Paulo) e Universidade de São Paulo em meados de 1990. O estudo enfatiza a produção de polímeros da família poli(hidroxialcanoatos) (PHAs) a partir da ação enzimática de bactérias ao se alimentarem de substratos em processo de fermentação.

A família dos polihidroxialcanoatos (PHA) é composta basicamente por carbono, oxigênio e hidrogênio. O polímero polihidroxibutirato (PHB) e seu derivado copolímero polihidroxibutirato-valerato (PHBV) pertencem a família PHA, poliésteres de origem natural similar. (ORTEGA, 2003).

A figura 3 representa a composição molecular monomérica do PHA, PHB e do copolímero PHBV.

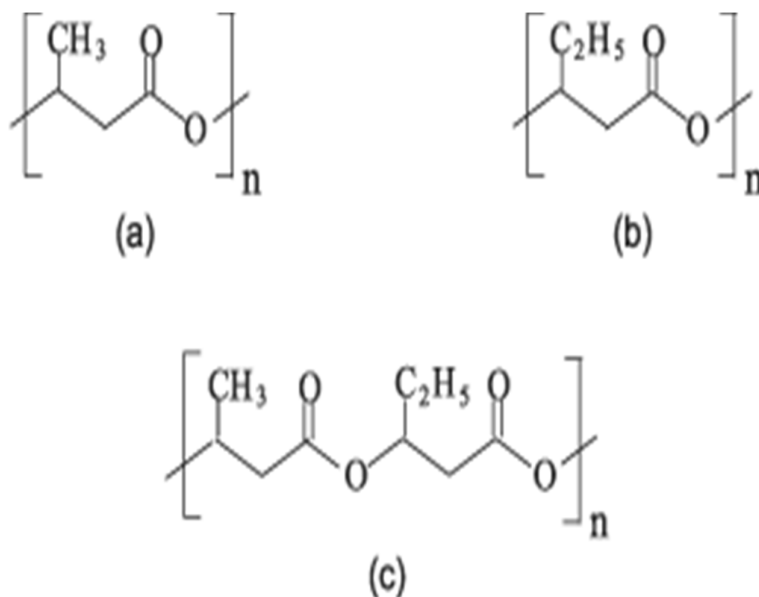


Figura 3 - Estrutura química dos poli(hidroxiacanoatos) (PHAs): a) poli(hidroxibutirato); b) poli(hidroxivalerato) e, c) poli(hidroxibutirato-covalerato).

Fonte: Francetti e Marconato(2006, p. 813).

4.2 PRODUÇÃO DO PHB

A produção de PHB pelo projeto conjunto do IPT- Copersucar- USP, ocorre pelo processo fermentativo utilizando como substrato a cana-de-açúcar.

O processo de produção é caracterizado em três etapas, são eles: a primeira é o momento em que as bactérias em meio de cultura são alimentadas com nutrientes para alcançar uma viabilidade celular ideal. A segunda fase é o momento em que há limitações de nutrientes para o crescimento das bactérias, nesse momento elas passam a metabolizar a fonte de carbono em excesso, o açúcar adicionado no fermentador, ocorrendo a síntese do PHB na forma de grânulos de poliésteres no interior das bactérias como fonte de energia. A terceira fase é o momento da extração do biopolímeros do interior da bactéria utilizando-se álcool superior como solvente, que é empregado como extrator do biopolímero, rompendo a parede

celular do microrganismo. Após a extração é feito a purificação até a obtenção do produto final sólido e seco, pronto para ser utilizado em processos convencionais de transformação de termoplásticos. (TADA, 2006 apud TELLES; SARAN; TREVISOLLI; 2011; ORTEGA, 2003; NASCIMENTO, 2001).

A figura 4 mostrada abaixo esquematiza o processo de produção do biopolímero, a partir da via metabólica fermentativa. Nesta técnica, o bagaço da cana de açúcar é usado como fonte para a produção de energia elétrica e de vapor. Os efluentes são basicamente água e matéria orgânica da bactéria que por sua vez é lançada na lavoura de cana de açúcar, como fertilizante orgânico. (ORTEGA, 2003).

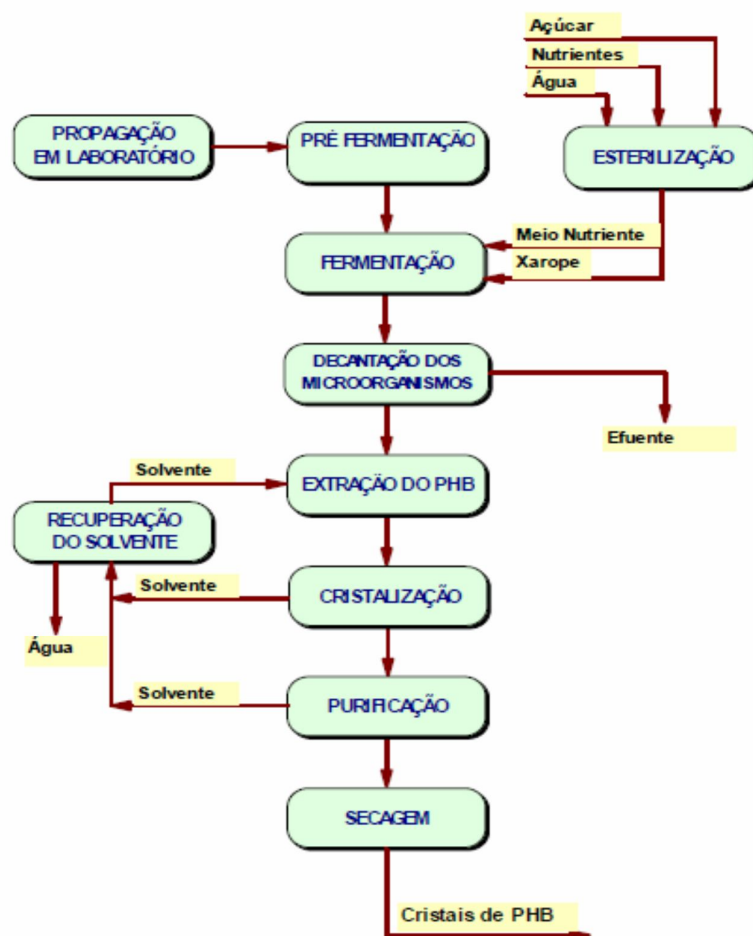


Figura 4 - Esquema do processo de obtenção do polihidroxibutirato.

Fonte: Ortega (2003, p.8); Nonato e Rossel (1999 apud Nascimento, 2001, p. 12).

No fermentador, as bactérias responsáveis pela produção de biopolímeros devem possuir em seu interior a enzima responsável pela biossíntese do PHA.

Em seu processamento, as bactérias podem gerar intermediários na forma de hidroxiaçil-CoA, que serão reconhecidos e polimerizados pela enzima polidroxialcanoato sintase (PHA sintase) sob determinadas condições. A enzima (PHA sintase) catalisa um passo fundamental desta via, que é a polimerização, propriamente dita, utilizando como substrato unidades de tioésteres de hidroxiaçil coenzima A (HA-CoA). (REHM, 2003 apud SILVA et al., 2007; FONSECA, 2003).

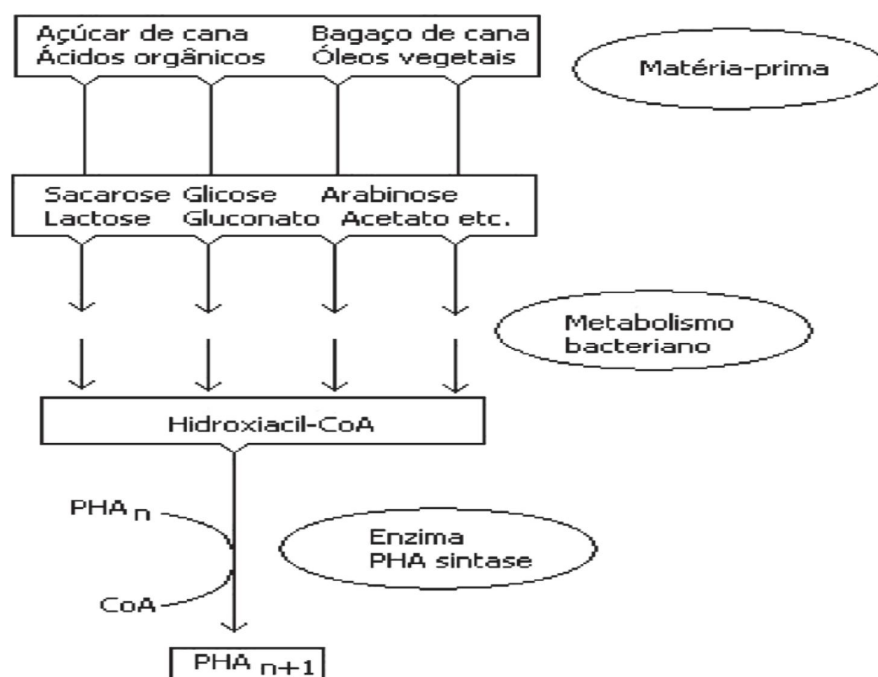


Figura 5 - Fatores que influenciam na síntese de PHA por bactérias.
Fonte: Silva et al. (2007, p. 1733).

A figura 6 é uma imagem dos grânulos de poliésteres formados após o metabolismo bacteriano.

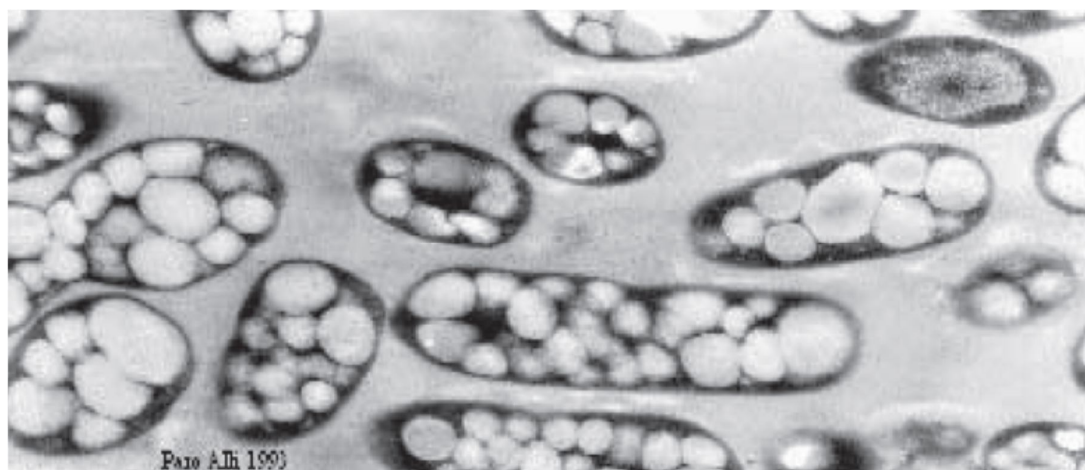


Figura 6- Células bacterianas contendo grânulos de polímero biodegradável, da família dos polihidroxialcanoatos (PHA) no seu interior (fotomicrografia eletrônica)

Fonte: Silva et al. (2007, p. 1733).

“O PHB e seus copolímeros são produzidos naturalmente por bactérias a partir de fontes renováveis de energia, e são biodegradados por uma enorme quantidade de bactérias e fungos presentes na natureza.” (HÁ; CHO, 2002; AVELLA; MARTUSCELLI, RAIMO, 2000 apud QUENTAL et al., 2010, p. 1).

“Mais de 100 monômeros diferentes já foram identificados como constituintes de PHA’s sintetizados por organismos naturais ou recombinantes, o que demonstra a grande diversidade de PHA’s que podem ser produzidos.” (GOMEZ; NETTO, 1997 apud SQUIO; ARAGÃO, 2004, p. 615).

4.3 PROPRIEDADES DA FAMÍLIA PHA

As propriedades dos poliésteres alifáticos da família PHAs variam de materiais rígidos e quebradiços a plásticos com boas propriedades de impacto ou até elastômeros resistentes. Essa variação de propriedades irá depender de alguns fatores como: tamanho dos grupos alquilas ramificados e da composição do polímero. (REDDY, 2003; CHANDRA, 1998 apud FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

A diferença de propriedades é o que diferencia o homopolímero PHB do copolímero PHBV pertencentes à família PHA.

O motivo dessa diferença se faz pela adição de uma segunda unidade HA, o 3HV no PHB, transformando-se em PHBV. (CAMARGO, 2009).

As propriedades que os diferencia na composição HV são:

Algumas características do polímero PHB mostram a sua fragilidade: tem baixa estabilidade de fusão (pois se decompõe a aproximadamente 200°C, que é uma temperatura muito próxima à sua temperatura de fusão- 180°C); altamente cristalino, sendo conseqüentemente muito quebradiço, e relativamente muito frágil. Com a adição de HV essas características são melhoradas, tornando o copolímero mais flexível, com maior resistência à ruptura e com menor temperatura de fusão, chegando a 80°C. Essas propriedades melhoram conforme se aumenta a concentração de HV, permitindo melhor processamento térmico do copolímero. (LEE, 1996 apud SQUIO; ARAGÃO, 2004; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; POUTON, 1996; YOSHIE, 2000 apud CAMARGO, 2009).

A Tabela 1 abaixo descreve algumas características físico-químicas dos polímeros PHB obtido pela Copersucar, segundo de Nonato e Rossel (1999 apud NASCIMENTO, 2001):

Tabela 1- Propriedades físico- químicas do PHB obtido pela Copersucar

Propriedades	Valores
Massa Molar (Da)	250000 a 600000
Densidade a 25°C (g/cm ³)	1,2
Ponto de fusão (°C)	169-172
Temperatura de transição vítrea (°C)	1-5
Temperatura de decomposição (°C)	250
Cristalinidade (%)	70
Calor específico(J/Kg. °C)	1,42

Fonte: Nonato e Rossel (1999 apud NASCIMENTO, 2001, p. 22).

O PHB possui propriedades semelhantes as dos plásticos petroquímicos, como por exemplo, às do polipropileno, este apresenta elevada cristalinidade, resistência à mistura, e a água, boa estabilidade a radiação ultravioleta, barreira à permeabilidade de gases, alta regularidade da cadeia carbônica e elevada massa molecular, embora tenha duas características que o limitam a certas aplicações, que são a sua característica quebradiça e a reduzida faixa de condições de processamento. Porém podem ser biodegradados por

microorganismos presentes no meio ambiente em curto espaço de tempo. (RODRIGUES, 2005 apud TELLES; SARAN; TREVISOLLI, 2011; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

4.4 AÇÃO DOS MICRORGANISMOS NA BIODEGRADAÇÃO

Para que haja sucesso na degradação por meio de microrganismos, alguns fatores são de extrema importância sendo eles: o polímero a ser degradado, o meio inserido e o tipo de microrganismos.

A degradação de um polímero depende da natureza do mesmo, como massa molar, cristalinidade, por conterem funções orgânicas em suas cadeias alifáticas: carbonilas, hidroxilas, ésteres, hidroxiácidos, mais suscetíveis à ação enzimática, e das condições ambientais, as quais podem variar desde a exposição a fatores abióticos (sol, calor, umidade) até a assimilação por um microrganismo vivo (bactérias e fungos). (FRANCHETTI, MARCONATO, 2006; VINHAS et al., 2007).

4.5 TECNOLOGIA EM TERRITÓRIO BRASILEIRO

De 1995 a 2000, a primeira produção em planta piloto do PHB no Brasil, utilizando o processo Copersucar-IPT, foi realizada na usina de açúcar e álcool Usina da Pedra. Os principais objetivos dessa planta piloto foram testar a viabilidade do processo, desenvolvê-lo e realizar uma avaliação econômica do custo de produção de PHB. Em 2000, a produção comercial de PHB se iniciou com a criação da empresa PHB Industrial, em Serrana, próxima à Usina da Pedra. (VELHO, 2006 apud QUENTAL, 2010, p. 438).

No Brasil, a produção de PHAs ainda é baixa devido às limitadas propriedades que este possui em pouco tempo de estudo, tecnologia que conseqüentemente causa um alto custo, juntamente com o valor da matéria-prima. Porém, os PHBs são alvos de produções substituintes dos plásticos sintéticos devido aos sérios problemas ambientais como solução de biodegradabilidade. Quanto à matéria prima, dentre alguns materiais orgânicos, o açúcar da cana-de-açúcar possui excelente concentração de nutrientes para a alimentação dos microrganismos, o que torna uma barata matéria-prima para o Brasil que possui uma extensa produção canieira em comparação a outros países.

Para se reduzir o custo da produção de PHAs tem-se a alternativa de utilizar substratos (já que representa boa parte do custo) de fonte barata, e para isso o Brasil possui sua

economia voltada para a cana-de-açúcar, significando alto potencial em competitividade. (SQUIO, ARAGÃO, 2004).

Em toda a América Latina, a empresa pioneira na produção do homopolímero PHB e do copolímero PHBV, é a Copersucar a qual desenvolveu em conjunto com o IPT para obter tais polímeros por fermentação bacteriana de *Alcaligenes eutrophus* (MORAES, 1999 apud NASCIMENTO, 2001, p. 1).

A produção de P(3HB) e copolímeros, integrada à produção de açúcar e álcool em usinas de processamento de cana-de-açúcar, pode representar uma grande oportunidade de produzir polímero a baixo custo e expandir a indústria de cana. Neste caso, a energia necessária aos processos de produção provém da queima do bagaço de cana, os efluentes do processo e a biomassa resultante após extração do polímero podem ser utilizados como fertilizantes na plantação da cana e os solventes utilizados na purificação do polímero são derivados da fermentação alcoólica, naturais e biodegradáveis, portanto, sem representar impacto ambiental. (NONATO, MONTELATTO, ROSSELL, 2001 apud SQUIO, ARAGÃO, 2004, 616).

Atualmente as principais aplicações do PHB são: Tecnologia de Injeção; tecnologia de Extrusão /Termoformagem; substituto de Polímeros Olefínicos em embalagens; embalagens de Cosméticos; embalagens de Alimentos; embalagens de Defensivos Agrícolas; uso na Área Médica. (ORTEGA, 2003, p. 7).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma nova forma de atitude sustentável é a produção de biopolímeros que possuem a grande vantagem, em comparação aos polímeros derivados do petróleo de origem fóssil, de serem totalmente integrados no meio ambiente em tão pouco tempo. O Brasil pode se tornar um país pioneiro na produção de biopolímeros da família PHAs, pois a cana-de-açúcar é uma das principais matérias-primas em sua economia, um diferencial no custo do biopolímero em relação a outros países. Comparado aos polímeros sintéticos, o biopolímero possui um alto custo, já que se trata de uma tecnologia recente, e não tem a performance que os sintéticos possuem, mas que, devido à urgência de renovações ambientalmente corretas, a produção de bioplásticos é uma tendência de mercado muito forte, trazendo crescimento e expansão comercial ao Brasil.

REFERÊNCIAS

ATKINS P; JONES L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BRUCE P. Y. **Química orgânica**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

CANGEMI, J. M; SANTOS, A. M; NETO, S. C. Biodegradação: uma alternativa para minimizar os impactos decorrentes dos resíduos plásticos por. **Química Nova na escola**, n. 22, p.17-21, nov. 2005. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc22/a03.pdf>> Acesso em 30 jul. 2001.

CAMARGO F. A. Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de poli(3-hidroxitirato co-valerato)/ (PHBV) com lignina de bagaço de cana de açúcar. Campinas, p. 1-79, 2003. Disponível em <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000317490&fd=y>> Acesso em: 10 out. 2011.

CANTO. **Plástico**: bem supérfluo ou mal necessário. São Paulo: Moderna, 1995.

DA RÓZ. O futuro dos plásticos biodegradáveis e fotodegradáveis. **Polímeros**, São Carlos, v. 13, n.4, p. E4-E5, out./ dez. 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v13n4/19874.pdf>> Acesso em: 01 jul. 2011.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial por. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 4, p. 674-680, 2006. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2006/vol29n4/08-AR05122.pdf> > Acesso em: 01 jul. 2011.

FRANCHETTI, S. M. M; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos por. **Química Nova**, Rio Claro, v. 29, n. 4, p. 811-816, 2006. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v29n4/30263.pdf> > Acesso em 10 de jul. 2011.

NASCIMENTO J. F. Estudo da processabilidade e da caracterização do Poli (ácido 3-hidroxitirato) – PHB obtido a partir de cana-de-açúcar. Campinas, p. 1-61, 2001. Disponível em <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000236037&fd=y> > Acesso em: 10 out. 2011.

ORTEGA FILHO S. O Potencial da Agroindústria Canavieira do Brasil. **Fcf.usp.br**, 2003. Disponível em < http://www.fcf.usp.br/Departamentos/FBT/HP_Professores/Penna/EstudoDirigido/Agroindustria_Canavieira.pdf Acesso em: 10 out. 2011.

PINTO, L. F. A. Derivados de tioxantonas como fotoestabilizadores ou aceleradores na fotodegradação de polímeros. **USP teses e dissertações**, São Carlos, p. 1-93, 2009. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-25082009-111927/pt-br.php> > Acesso em: 10 de jul. 2011.
PLASTIVIDA Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos. São Paulo, 2009. Disponível em <http://www.plastivida.org.br/2009/Plasticos_MateriaPrima.aspx> Acesso em: 01 Set. 2011.

PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Campinas, 2ª versão (revisada), p. 1- 221, 2008. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>> Acesso em: 15 Jul. 2011

QUENTAL A. C. et al. Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade. **Química Nova**, Campinas, v. 33, n. 2, 438-446, 2010. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v33n2/35.pdf> > Acesso em: 10 out. 2011.

RABELLO, M. S; WHITE, J. R. Fotodegradação do Polipropileno: Um Processo Essencialmente Heterogêneo. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 47-57, abr./jun. 1997. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/po/v7n2/8897.pdf> > Acesso em 01 jul. 2011.

SQUIO C. R.; ARAGÃO G. M. F. Estratégias de cultivo para produção dos plásticos biodegradáveis poli(3- hidroxibutirato) e poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) por bactérias. **Química Nova**, Florianópolis, v. 27, n. 4, 615-622, 2004. Disponível em < <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2004/vol27n4/index.htm> > Acesso em: 10 out. 2011.

SILVA L. F., et al. Produção biotecnológica de poli-hidroxicanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1732-1743, 2007. Disponível em < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n7/39.pdf> > acesso em: 10 out. 2011.

TELLES M. R.; SARAN L. M.; TREVISOLLI S. H. U. Produção, propriedades e aplicações de bioplástico obtido a partir da cana-de-açúcar, **Ciência & Tecnologia: FATEC-JB**, Jaboicabal, v. 2, n. 1, p. 52-63, 2011. Disponível em < http://www.fatecjab.edu.br/revista/2011_v02_n01/5_telles.pdf > Acesso em: 10 out. 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. A era dos plásticos. [2009?] **QMCWEB**, Florianópolis, ano 4. Disponível em: <www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html> Acesso em: 21 jul. 2011.

VINHAS G. M. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de Poliéster/ amido submetidas ao ataque microbiano. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1584-1588, 2007. Disponível em < <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/2835/1/Tese%20Final.pdf>* > Acesso em: 10 out. 2011.

WAN E.; GALEMBECK E.; GALEMBECK F. Polímeros sintéticos. **Química Nova na Escola**, maio 2001 Disponível em < <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/02/polimer.pdf> > Acesso em: 10 out. 2011.

FONSECA G. G. Produção de polihidroxicanoatos por Escherichia coli recombinante. Dissertação. Florianópolis, 2003. Disponível em < <http://pgeal.paginas.ufsc.br/files/2010/09/Gustavo.pdf> > acesso em: 10 out. 2011.