

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DO ESTADO DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENSINO GERAL
TECNOLOGIA EM MATERIAIS**

THIAGO PRESTA QUEIROZ JORGE

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

**SÃO PAULO – SÃO PAULO
2015**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA DO ESTADO DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENSINO GERAL
TECNOLOGIA EM MATERIAIS**

THIAGO PRESTA QUEIROZ JORGE

POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Tecnologia de Materiais da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, como Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do grau de Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. José Angelo Bortoloto

SÃO PAULO – SÃO PAULO
2015

Aos meus pais, avós e amigos.

*Para proteger o mundo da devastação
Para unir os povos de nossa nação
Para denunciar os males da verdade e do amor
Para estender nosso poder às estrelas*

Agradecimentos

Agradeço a Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo – FATEC SP, pelo espaço cedido para aulas, convivência e pesquisa.

Agradeço ao Professor José Angelo Bortoloto, por todo o seu companheirismo, amizade e conselhos ao longo da realização desse trabalho. Suas palavras sempre carinhosas e recheadas de confiança foram de extrema necessidade para a conclusão deste trabalho.

Agradeço a Marcela Barella Silva, por ser a pessoa que é, com sua amizade sem reservas, seu humor ácido nos momentos certos, e mais ainda nos momentos errados. Sem sombra de dúvidas esse curso não teria sido a mesma coisa sem você.

A Prof^a. Dr.^a Luciana Reyes Pires Kassab, pela oportunidade de entrar no meio acadêmico e pelo companheirismo e compreensão.

A Davinson e Vanessa, grandes professores, excelentes amigos.

Aos professores: Regina Ricotta, Norba, Renato, Bragança, Lilian, Silvia e Suzana, por todo o conhecimento transmitido durante o curso, não apenas em aulas, mas em inspiradoras conversas.

Aos amigos Gabriel e Renan, por terem sido uma lufada de ar fresco num dos semestres mais sufocantes do curso.

A Suelen, que nossa amizade surgida de forma completamente inesperada dure ainda por muito mais tempo.

Agradeço a Rodolfo, por nossos cafés filosóficos, e conversas sobre a verdadeira condição humana e nossas próprias condições.

Aos auxiliares docentes, Augusto, Abrão e Silvano, por sua disposição ímpar, sugestões e amizade durante o curso.

Aos meus pais, Ed Carlos Queiroz Jorge e Liliane Cristina Presta, por toda ajuda, intencional ou não, críticas e sugestões que me levaram até o final desse curso. Aos meus avós, Sebastião Moreira Jorge e Joana Queiroz Jorge, por cuidarem e me apoiarem, não só agora, mas em todas as etapas da minha vida.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho: Obrigado.

RESUMO

Desde a aurora dos tempos, o ser humano está em contato com os materiais poliméricos, mesmo sem ter conhecimento disto, afinal, eles são os principais constituintes de plantas, alimentos e da própria base humana, na forma de proteínas. Ao evoluirmos como espécie, passamos a utilizar utensílios de algodão, outro material polimérico, e conforme o tempo passou, descobriu-se como criar materiais poliméricos em laboratório, com as mais diversas características e propriedades. Uma verdadeira corrida em busca dos melhores e mais baratos polímeros ocorreu, gerando inúmeros ganhos para a humanidade. No entanto, agora, essa busca sofre um grande questionamento em face da grande quantidade de resíduos poliméricos encontrados nos aterros sanitários, bem como por conta dos processos danosos e perigosos empregados em sua fabricação. Surge o conceito de Química Verde e Desenvolvimento Sustentável, para nortear uma nova era de geração de materiais poliméricos, que tem como carro chefe, os polímeros biodegradáveis, em sua grande maioria, oriundos de fontes renováveis, como colônias de bactérias e compostos de amido. Os poliméricos biodegradáveis apresentam uma solução para o problema do acúmulo em lixões e aterros, muito embora seu alto custo de fabricação impeça seu uso em grande escala.

Palavras chave: Polímeros, Desenvolvimento Sustentável, Química Verde.

ABSTRACT

Since the dawn of time, man is in contact with the polymeric materials, even without knowing it, after all, they are the main constituents of plants, food and of the human base, in the form of proteins. To evolve as a species, we began to use cotton items, other polymeric material, and as time passed, it was discovered how to create polymeric materials in the laboratory, with the most diverse characteristics and properties. A race in search of better and cheaper polymers occurred, generating numerous gains for humanity. However, now, this quest suffers a great challenge due to the great amount of polymeric residues found in landfills as well as due to the harmful and dangerous processes used in its manufacture. Arises the concept of Green Chemistry and Sustainable Development, to guide a new era of generation of polymeric materials, whose flagship, biodegradable polymers, for the most part, come from renewable sources such colonies of bacteria and starch compounds. Biodegradable polymers have a solution to the problem of accumulation in dumps and landfills, although its high manufacturing cost prevents its use on a large scale

Key words: Polymers, Sustainable Development, Green Chemistry.

SUMÁRIO

JUSTIFICATIVA	8
OBJETIVO	8
INTRODUÇÃO.....	8
Capítulo 1: Materiais Poliméricos	11
1.1 - Conceito de Polímero	11
1.2 – Propriedades dos Materiais Poliméricos	16
1.2.1 – Propriedades Mecânicas.....	16
1.2.2 – Propriedades Térmicas.....	17
1.2.2.1 – Cristalização	18
1.2.2.2 – Fusão	18
1.2.2.3 – Transição vítrea	19
1.2.2.4 – Temperatura de fusão e de transição vítrea	19
1.2.3 – Fatores que afetam as temperaturas de fusão e de transição vítrea.....	21
1.2.3.1 – Temperatura de fusão.....	21
1.2.3.2 – Temperatura de transição vítrea.....	22
Capítulo 2: Desenvolvimento Sustentável e Química Verde	22
2.1 – Sustentabilidade como resposta	28
2.2 – Sustentabilidade Urbana	29
2.3 – Química Verde	31
2.3.1 – 12 Princípios da Química Verde.....	32
2.3.2 – Áreas de Atuação.....	33
Capítulo 3: Polímeros Biodegradáveis e Biopolímeros	34
3.1 – Introdução	34
3.2 – Origem dos Polímeros Biodegradáveis.....	35
3.2.1 - Natural	35
3.2.2 – Sintéticos.....	37
3.3.3 – Microbiana	38
3.3 – Classes de Polímeros Biodegradáveis	39
3.3.1 – Polihidroxicanoatos.....	39
3.3.1.1.1 – Biossíntese de PHAs por <i>R. eutropha</i>	43
3.3.2 – Microrganismos produtores de PHAs	46
3.3.2.1 – Produtores Naturais.....	46
3.3.2.3 – <i>E. Coli</i>	47

3.3.2.4 – Insetos	48
3.3.2.5 – Plantas	48
3.3.3 – Polímeros de amido	48
3.3.3.1 – Composição	49
3.3.4 – Estrutura do grânulo	52
3.3.4.1 – Forma e tamanho	52
3.3.4.2 – Estrutura Granular.....	53
3.3.5 – Padrão de cristalinidade	55
Capítulo 4: Degradação de Materiais Poliméricos.....	58
4.1 – Cisão com quebra de cadeia.....	61
4.2 – Degradação sem cisão de cadeia	63
4.3 – Auto-oxidação.....	65
4.4 – Biodegradação.....	67
Conclusão	68
Referências Bibliográficas	70

JUSTIFICATIVA

O uso desenfreado de materiais poliméricos, tem chamado a atenção da mídia global e dos estudiosos sobre o assunto, principalmente por conta dos resíduos gerados em seu descarte. Sabe-se que os materiais poliméricos tradicionais, podem ficar anos e até mesmo séculos no meio ambiente, sem sofrer qualquer tipo de degradação, por conta de sua estabilidade química. Face a isso, surgem os polímeros biodegradáveis, que prometem ser uma solução para a questão do descarte, estudá-los e conhecê-los se mostra uma forma segura de observarmos o desenvolvimento da mentalidade humana em questões como reciclagem e preservação ambiental, entrando em contato com conceitos do Desenvolvimento Sustentável e da Química Verde.

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo fornecer uma perspectiva teórica e contextualizada dos polímeros biodegradáveis e sua degradação, bem como de conceitos sobre Desenvolvimento Sustentável, Química Verde e apresentar indicadores econômicos e sociais relacionados ao uso de polímeros biodegradáveis na sociedade.

INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são antigos conhecidos da humanidade. Desde os primórdios dos tempos, quando o homem passou a desenvolver o uso da tecelagem, temos o uso de polímeros. As roupas, finamente tecidas em algodão, foram o primeiro contato do ser humano com os polímeros. Não obstante, nossos próprios alimentos, em frutas, por exemplo, são ricos em materiais poliméricos, na forma de amido. Sendo todos esses, polímeros naturais, ou seja, polímeros criados pela própria natureza, sem qualquer ação do homem. Por muitos anos isso permaneceu imutável, uma vez que os processos de sínteses são complexos e exigem profundos conhecimentos estruturais e químicos, estes que começaram a ser elucidados no meio do século XIX, obtendo-se o primeiro polímero de laboratório, feito a partir de um polímero natural.

Charles Goodyear, um visionário cientista, descobriu o processo de vulcanização da borracha, um polímero dotado de alta elasticidade e flexibilidade nunca visto antes, mas que contava com restritas aplicações, sendo utilizado apenas para apagar marcas de escrita com grafite. O nome vulcanização foi dado em homenagem a Vulcano, deus romano do fogo e das invenções. O processo de vulcanização consiste basicamente na adição de enxofre às longas

cadeias da borracha, por meio de vigoroso aquecimento. Essa adição de enxofre confere características de elasticidade, não aderência e durabilidade, que se mostraram especialmente úteis na confecção de pneus, idealizados anos antes por Robert W. Thompson. A descoberta da borracha vulcanizada por enxofre, foi um grande marco da ciência ocidental, consistindo não somente na descoberta do primeiro termofixo, como também na primeira modificação de um polímero natural. [CANEVAROLO, 2004]

Em 1847, Christian Schönbien, um químico alemão, tratou o algodão, um polímero natural, com ácido nítrico, dando origem a nitrocelulose, o primeiro polímero semi-sintético. No entanto, a evolução da ciência permitiu um rápido avanço no estudo de polímeros e de materiais orgânicos, as estruturas químicas começavam a ser desvendadas e Kekulé, um famoso químico, publica que todos os materiais orgânicos são constituídos essencialmente de carbono e hidrogênio, dando base para o desenvolvimento da Química Orgânica. [CANEVAROLO, 2004]

Até 1920, todas as descobertas da área foram feitas empiricamente, isso mudou quando Hermann Staudinger, cientista alemão, propôs a teoria da macromolécula, que enunciava basicamente uma nova classe de materiais, compostas por moléculas gigantes, ligadas por ligação covalente. Essa ideia foi fortemente combatida na época, sendo aceita somente décadas mais tarde. Em reconhecimento Hermann recebeu o Prêmio Nobel de Química, em 1953. [CANEVAROLO, 2004]

Não somente a Europa, mas a América do Norte também fervilhava em descobertas sobre novos materiais poliméricos. Um químico Norte-Americano, Wallace H. Carothers, empregado pela DuPont, formalizou em 1929 várias reações de condensação, que davam origem a poliésteres e poliamidas. Carothers batizou a classe das poliamidas de nylon, nome conhecido até hoje. [CANEVAROLO, 2004]

Em 1930 e 1931 A BASF/I.G. Farben (Alemanha) desenvolve o poliestireno. A Dow Chemical Co. (E.U.A.) iniciou o desenvolvimento dessa resina nesse mesmo ano, mas a produção comercial só se iniciou em 1937. W.L. Semon, da B.F. Goodrich (E.U.A.) modificou o P.V.C. de forma a melhorar sua transformação e aumentar seu potencial comercial; J.A.Hansbeke desenvolve o neoprene. [WIBECK, 2009]

A Imperial Chemical Industries - I.C.I. (Inglaterra) desenvolve o polietileno, quase por acidente, quando E.W. Fawcett e R.O. Gibson observam uma pequena quantidade de uma cera produzida após experimentos com etileno. Surge o neoprene, outro tipo de borracha sintética.

A empresa Formica patenteia o material homônimo (núcleo de papel fenólico revestido superficialmente de uréia-formaldeído), iniciando um negócio de enorme sucesso. [WIBECK, 2009]

Durante toda a década de 1930 ocorre um aumento significativo nas pesquisas de materiais poliméricos e seus derivados. Podemos citar em 1932 o desenvolvimento da BUNA S e N, ambas na Alemanha, e o desenvolvimento de compostos a base de ureia e formaldeído. Ocorreu também o desenvolvimento, por parte de pesquisadores da I.C.I do PMMA (poli metilmetacrilato). O processo de polimerização sob alta pressão do polietileno é descoberto e aprofundado. [WIBECK, 2009]

A ciência de polímeros se mantém aquecida nos anos seguintes, gerando incríveis descobertas, tanto do ponto de vista têxtil, como fibras sintéticas, como do laboratorial, de novos processos e elucidações sobre a teoria de estrutura e conformação dos polímeros. Os plásticos começam a ser produzidos em larga escala, alcançando todas as partes do globo, substituindo metais onde se julga conveniente, e começa a ganhar espaço no mercado de embalagens e armazenadores de alimentos, substituindo as comuns de vidro. O processo de degradação dos polímeros ainda não é conhecido, e pouco se especula sobre quanto tempo esses materiais permanecerão intactos. [WIBECK, 2009]

Com o passar dos anos, estudos começaram a ser montados, visando descobrir o tempo de permanência dos plásticos na natureza, ao mesmo tempo, estudos sobre a toxicidade dos reagentes empregados em processos produtivos dos plásticos, bem como o conceito de desenvolvimento sustentável, levou à criação e pesquisa dos chamados polímeros biodegradáveis. Em linhas gerais, os polímeros biodegradáveis são aqueles, que em contato com microrganismos (fungos, bactérias, etc), sofre um processo de degradação, sendo reduzidos a produtos com menores massas molares. Além disso, não é incomum que esses polímeros sejam produzidos por fontes renováveis, seguindo o conceito de Química Verde, que tem sido amplamente divulgado na mídia. [WIBECK, 2009]

Atualmente, a cidade de São Paulo conta com uma lei municipal que obriga os centros comerciais a cessar a distribuição de sacolas convencionais e oferecer sacolas biodegradáveis, produzidas com 51% de bagaço de cana de açúcar, visando diminuir a quantidade de sacolas e materiais plásticos nos aterros sanitários.

Capítulo 1: Materiais Poliméricos

1.1 - Conceito de Polímero

Os polímeros constituem uma classe completamente diferente de materiais, em quase nada se assemelham aos metais ou aos cerâmicos, seus companheiros de classe. Durante muitos anos, a estrutura dos materiais poliméricos permaneceu uma verdadeira incógnita para cientistas e pesquisadores, a classe de materiais evoluiu empiricamente, sem que alguma resposta significativa sobre sua estrutura fosse elucidada. Hoje em dia, no entanto, sabe-se que os polímeros são longos agregados moleculares, chamados de cadeias, formados principalmente por carbono e hidrogênio. [CALLISTER, et al. 2013]

Em meados do século XX, surge o conceito de macromolécula, que viria lançar luz a teoria de estrutura e conformação dos polímeros. Uma macromolécula, seria, basicamente, um composto com elevada massa molecular, composto de unidades menores que sofrem algum tipo de repetição, como visto na figura 1.1. [CALLISTER, et al. 2013]

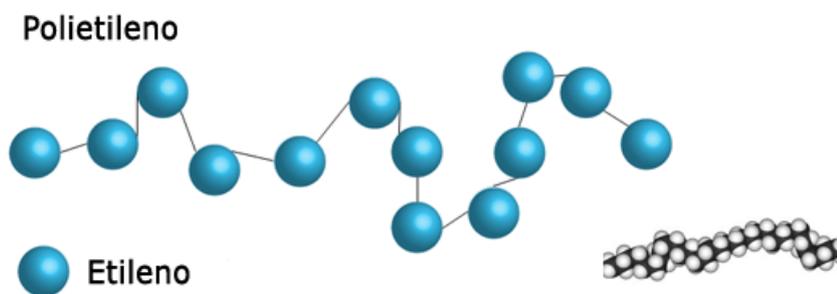


Figura 1.1: Exemplificação do conceito de polímero e de mero. [SHACKELFORD. 2008]

Etimologicamente, a palavra polímero significa “muitas partes”, onde o “mero” representa uma única molécula de hidrocarboneto, como o etileno (C_2H_4). Os polímeros são moléculas de cadeia longa compostos de muitos meros juntos, ligados quimicamente entre si de modo a formar um sólido. O polímero comercial mais comum é o polietileno $(C_2H_4)_n$, onde n pode variar desde aproximadamente 100 até 1000. Muitos polímeros importantes, incluindo o polietileno, são simplesmente compostos de hidrogênio e carbono. Outros contêm oxigênio (por

exemplo, acrílico), nitrogênio (náilons), flúor (fluoroplásticos) e silício (silicones). [SHACKELFORD, et al. 2008]

Uma vez que o crescimento das cadeias poliméricas se dá aleatoriamente, dependendo do processo utilizado, ou seja, algumas atingem tamanhos maiores ou menores que as outras, se faz necessário o uso de técnicas estatísticas para determinar o tamanho médio de uma certa composição. As técnicas estatísticas mais utilizadas são: Massas molares médias e o grau de polimerização, que reflete o número de unidades repetidas no tamanho total da macromolécula. [CALLISTER, et al. 2013]

Os polímeros são materiais orgânicos, diferentemente dos metais, cerâmicas e vidros que são materiais inorgânicos e normalmente compartilham com os metais a propriedade mecânica desejável da ductilidade. Diferentemente das cerâmicas frágeis, os polímeros normalmente são alternativas leves e de baixo custo aos metais nas aplicações de desenho estrutural. Propriedades importantes relacionadas à ligação química incluem resistência à deformação mais baixa em comparação com os metais e ponto de fusão mais baixo e reatividade química mais alta em comparação com cerâmicas e vidros. Apesar de suas limitações, os polímeros são materiais altamente viáveis e úteis. Tem havido um progresso substancial na última década no desenvolvimento de polímeros projetados com resistência e rigidez suficientemente altas para permitir seu uso como substitutos dos metais estruturais tradicionais. [LEVY NETO, et al. 2006]

Uma tendência importante em projetos de engenharia é a crescente concentração nos chamados polímeros de engenharia, que podem substituir os metais estruturais tradicionais. Ao contrário dos plásticos convencionais, os de engenharia obedecem a parâmetros técnicos rígidos que os tornam indicados ou não para alguma aplicação específica. [LEVY NETO, et al. 2006]

Sua definição torna-se cada vez menos específica com o passar do tempo, mas pode-se dizer, com segurança, que os plásticos de engenharia são aqueles que operam em temperatura abaixo da T_g no caso de um polímero amorfo, ou abaixo da fusão, no caso de um semicristalino. Suas propriedades incluem normalmente alto módulo de Young e tendem a substituir metais por conta de sua baixa densidade. [LEVY NETO, et al. 2006][Abiplast, 2010]

Dependendo do modo como estão ligados química e estruturalmente, os plásticos podem ser divididos em duas classes: termoplásticos e termofixos.

Os termoplásticos necessitam de calor para serem conformados e, após o arrefecimento, mantêm a forma que adquiriram durante a conformação. Estes materiais podem ser várias vezes reaquecidos e reconformados em novas formas, sem que ocorra alteração significativa das suas propriedades. A maior parte dos termoplásticos é constituída por cadeias principais, muito longas, de átomos de carbono ligados covalentemente. Por vezes, há também, na cadeia molecular principal, átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre ligados covalentemente. Pode haver, ainda, átomos ou grupos de átomos pendentos ligados covalentemente aos átomos da cadeia principal. As cadeias moleculares longas dos termoplásticos estão ligadas umas às outras através de ligações secundárias. [LEVY NETO, et al. 2006]

A Tabela 1 apresenta os polímeros termoplásticos mais comuns, mostrando também suas principais aplicações.

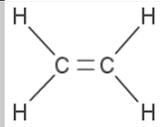
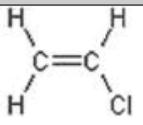
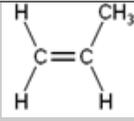
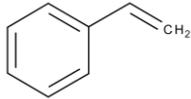
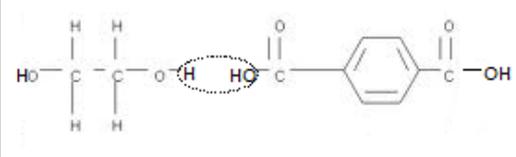
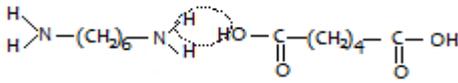
Nome	Monômero	Aplicações típicas	Porcentagem do mercado (baseada em peso)
Poliétileno		Lâmina transparente, garrafas	29
Policloreto de vinila		Pisos, tecidos, filmes	14
Polipropileno		Lâmina, cano, invólucros	13
Poliestireno		Recipientes, espumas	6
Poliéster, tipo termoplástico [p. ex., polietileno de tereftalato (PET), Dacron^b (fibra)]		Fita magnética, fibras, filmes	5
Náilons		Tecido, corda, engrenagens	1

Tabela 1.1: Alguns polímeros termoplástico comuns. [LEVY NETO, et al. 2006]

Os plásticos termofixos são conformados para uma determinada forma permanente e depois curados (ou endurecidos) através de uma reação química; não podem ser refundidos e reconformados em outra forma, uma vez que se degradam ou se decompõem quando aquecidos a temperaturas demasiadamente altas. Os plásticos termofixos não podem ser reciclados. O termo termofixo significa que é necessário calor para obter o plástico na sua forma permanente. Há, no entanto, muitos plásticos designados por termofixos, cuja cura ocorre à temperatura

ambiente, através de uma simples reação química. A maior parte dos plásticos termofixos é constituída por uma rede de átomos de carbono ligados covalentemente uns aos outros, de modo a formar um sólido rígido. Por vezes, há átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre ou outros, ligados covalentemente na estrutura reticular dos termofixos. [LEVY NETO, et al. 2006]

Dentro destas classes principais, os plásticos podem normalmente receber uma classificação fundamentada nos monômeros de base. Há mais de duas dúzias de tais famílias ou grupos de monômeros. Plásticos também são por vezes classificados em outras três categorias de rigidez: rígido, flexível e elástico. Outro método de classificação é pelo "nível" de desempenho ou a área geral de aplicação, utilizando categorias como engenharia, de propósito geral e especialidade plástica. [BRADY, G. S. et al. 1997]

De um modo geral, os plásticos são leves, são dielétricos, fornecem uma baixa condutividade térmica, são resistentes à muitos ambientes e têm temperaturas de fusão baixas. Eles também são viscos elásticos, isto é, depois que uma carga aplicada é removida, os plásticos tendem a continuar a exibir deformação com o tempo. [BRADY, G. S. et al. 1997]

Os plásticos podem ser constituídos de um, dois ou mesmo três monômeros diferentes, sendo designados por homopolímeros, copolímeros e terpolímeros, respectivamente. A sua forma geométrica pode ser linear ou ramificada. Polímeros lineares ou não ramificados são compostos de monômeros ligados ponta a ponta para formar uma cadeia molecular que é como um simples cordão de contas ou um pedaço de espaguete. Os polímeros ramificados têm cadeias laterais de moléculas ligadas ao polímero principal linear. Estes ramos podem ser compostos quer seja do monômero linear de base ou de um diferente. De acordo com a estereorregularidade: se as moléculas laterais estão dispostas de forma aleatória, o polímero é atático; se ramificam para fora de um lado da cadeia linear, no mesmo plano, o polímero é isotático, e se estão dispostas de maneira alternativa de um lado ao outro, o polímero é sindiotático [BRADY, G. S. et al. 1997] A Figura 1.2 apresenta uma representação estrutural da estereorregularidade do PS.

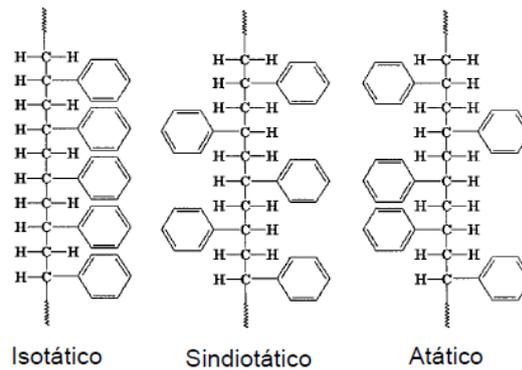


Figura 1.2: Representação estrutural da estereoregularidade do PS.

1.2 – Propriedades dos Materiais Poliméricos

Os materiais poliméricos são conhecidos por suas propriedades únicas e diferem completamente daquelas observadas em cerâmicos e metais. As propriedades dos materiais poliméricos estão diretamente ligadas à sua estrutura, como o comprimento de cadeia, a polaridade da mesma, os seus constituintes e ainda a forma como elas se organizam no espaço. [CALLISTER, et al. 2013]

1.2.1 – Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas por muito dos mesmos parâmetros que são usados para os metais e cerâmicos, isto é, módulo de elasticidade, limite de escoamento e limite de resistência à tração. Para muitos materiais polímeros, um simples ensaio tensão-deformação é empregado para caracterizar alguns desses parâmetros mecânicos, de acordo com a norma ASTM D638. As características mecânicas dos polímeros, em sua maioria, são altamente sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente. [CALLISTER, et al. 2013]

Para os polímeros, são necessárias algumas modificações nas técnicas de ensaio e nas configurações dos corpos de prova em comparação aos utilizados para metais, a fim de tornar os resultados reproduzíveis. Tipicamente, são encontrados três tipos diferentes de comportamento tensão-deformação para os materiais poliméricos, como ilustrado na figura 1.3. [CALLISTER, et al. 2013]

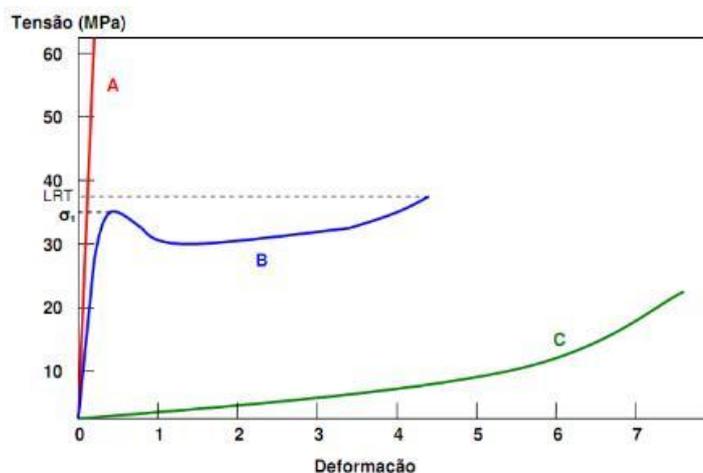


Figura 0.3

Figura 1.3: Diferentes comportamentos tensão-deformação para polímeros

A curva A exemplifica o comportamento tensão-deformação para um polímero frágil, mostrando que ele fratura enquanto se deforma elasticamente. O comportamento para um material plástico, curva B, é semelhante ao de muitos materiais metálicos, a deformação inicial é elástica, seguida por um escoamento e uma região de deformação plástica. Finalmente, a deformação exibida pela curva C é totalmente elástica, essa elasticidade típica da borracha é exibida por uma classe de polímeros denominada como elastômero. [SHACKELFORD, et al. 2008]

O módulo de elasticidade e a ductilidade, em termos de porcentagem do alongamento são determinados para os polímeros de maneiras semelhante as tradicionalmente utilizadas para os materiais metálicos. Para poliméricos plásticos, o limite de escoamento é tomado como o valor máximo da curva, que ocorre imediatamente após o término da região elástica linear. [SHACKELFORD, et al. 2008]

1.2.2 – Propriedades Térmicas

Três fenômenos são importantes em relação ao projeto e ao processamento dos materiais poliméricos, esses fenômenos são: cristalização, fusão e transição vítrea. A cristalização é o processo pelo qual, no resfriamento, uma fase sólida ordenada (cristalina) é produzida a partir de um líquido fundido com estrutura molecular altamente aleatória. [SHACKELFORD, et al. 2008] [CALLISTER, et al. 2013]

A transformação por fusão é o processo inverso, que ocorre quando o polímero é aquecido. O fenômeno de transição vítrea ocorre com os polímeros amorfos, ou que não podem ser

cristalizados, os quais, quando resfriados a partir de um líquido fundido, tornam-se sólidos rígidos, mas que ainda retêm a estrutura molecular desordenada que é característica do estado líquido. [SHACKELFORD, et al. 2008] [CALLISTER, et al. 2013]

Obviamente, mudanças nas propriedades físicas e mecânicas, acompanham a cristalização, a fusão e a transição vítrea. Além disso, para os polímeros semicristalinos, as regiões terão fusão e cristalização, enquanto as áreas amorfas passarão por transição vítrea. [CALLISTER, et al. 2013]

1.2.2.1 – Cristalização

Uma compreensão do mecanismo e da cinética da cristalização dos polímeros é importante, uma vez que o grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas e térmicas desses materiais. A cristalização de um polímero fundido ocorre por processos de nucleação e crescimento. Para os polímeros no resfriamento, por meio da temperatura de fusão, formam-se núcleos nos pontos onde pequenas regiões das moléculas embaraçadas e aleatórias tornam-se ordenadas e alinhadas, na forma de camadas com cadeias dobradas. [CALLISTER, et al. 2013]

Em temperaturas acima da temperatura de fusão, esses núcleos são instáveis devido às vibrações térmicas dos átomos, que tendem a romper os arranjos moleculares ordenados. Após a nucleação e durante o estágio de crescimento da cristalização, os núcleos crescem pela continuação da ordenação e do alinhamento de novos segmentos de cadeias moleculares; isto é, as camadas com cadeias dobradas permanecem com a mesma espessura, mas aumentam em suas dimensões laterais, ou, no caso das estruturas esferulíticas, existe um aumento no raio da esferulita. [CALLISTER, et al. 2013]

1.2.2.2 – Fusão

A fusão de um material polimérico corresponde à transformação de um material sólido, que contém uma estrutura ordenada de cadeias moleculares alinhadas, em um líquido viscoso no qual a estrutura é altamente aleatória. Esse fenômeno ocorre ao se aquecer, na temperatura de fusão, T_f . Existem várias características distintas na fusão dos polímeros que normalmente não são observadas nos metais e nas cerâmicas; essas características são consequência das estruturas moleculares dos polímeros e da sua morfologia cristalina lamelar. Em primeiro lugar, a fusão dos polímeros ocorre em uma faixa de temperaturas. [CALLISTER, et al. 2013]

Além disso, o comportamento do processo de fusão depende do histórico da amostra, em particular da temperatura na qual ela foi cristalizada. A espessura das lamelas com cadeias

dobradas dependerá da temperatura de cristalização, quanto mais grossas foram as lamelas, maior será a temperatura de fusão. Finalmente, o comportamento aparente da fusão é uma função da taxa de aquecimento, o aumento dessa taxa resulta em uma elevação da temperatura de fusão. [CALLISTER, et al. 2013]

Um aumento na espessura das lamelas pode ser induzido por um recozimento em uma temperatura imediatamente abaixo da temperatura de fusão. O recozimento também eleva a temperatura de fusão pela diminuição no número de lacunas e de outras imperfeições nos cristais poliméricos e pelo aumento da espessura dos cristalitos. [SHACKELFORD, et al. 2008]

1.2.2.3 – Transição vítrea

A transição vítrea ocorre em polímeros amorfos (ou vítreos) e semicristalinos, e é devida a uma redução no movimento de grandes segmentos de cadeias moleculares causada pela diminuição da temperatura. No resfriamento, a transição vítrea corresponde a uma transformação gradual de um líquido em um material altamente viscoso e, finalmente, em um sólido rígido. A temperatura na qual o polímero apresenta a transição do estado borrachoso para um estágio rígido é denominada temperatura de transição vítrea (T_g). [SHACKELFORD, et al. 2008]

Obviamente, essa sequência de eventos ocorre na ordem inversa quando um vidro rígido em uma temperatura abaixo de T_g é aquecido. Além disso, mudanças bruscas em outras propriedades físicas acompanham essa transição vítrea: por exemplo, rigidez, a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica. [CALLISTER, et al. 2013]

1.2.2.4 – Temperatura de fusão e de transição vítrea

As temperaturas de fusão e de transição vítrea são parâmetros importantes relacionados às aplicações em serviço dos polímeros. Elas definem, respectivamente, os limites de temperatura superior, e inferior para numerosas aplicações, especialmente para os polímeros semicristalinos. A temperatura de transição vítrea também pode definir a temperatura superior para o uso de materiais amorfos vítreos. Além disso, os valores de T_f e T_g também influenciam os procedimentos de fabricação e de processamento para os polímeros e os compósitos de matriz poliméricas. [CALLISTER, et al. 2013]

As temperaturas nas quais a fusão e/ou a transição vítrea ocorrem para um polímero são determinadas da mesma maneira que para os cerâmicos – a partir de um gráfico de volume específico em função da temperatura, figura 1.4.

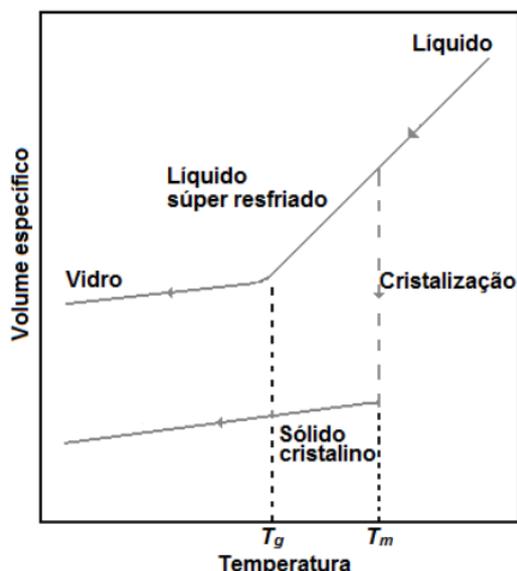


Figura 1.4: Variação do volume específico em função da temperatura para materiais cristalinos e não cristalinos. [CALLISTER, et al. 2013]

Para um material cristalino, existe uma mudança descontínua no volume específico na temperatura de fusão, T_f . A curva para o material totalmente amorfo é contínua, mas apresenta uma ligeira diminuição em sua inclinação na temperatura de transição vítrea T_g . Para um polímero semicristalino, o comportamento é intermediário entre as duas curvas apresentadas na figura 1.4. Os fenômenos de T_f e T_g são igualmente observados, uma vez que são propriedades das fases cristalina e amorfa, respectivamente. Os comportamentos apresentados na figura 1.4 dependem da taxa de resfriamento ou aquecimento empregadas no material. [CALLISTER, et al. 2013]

Material	Temperatura de Transição Vítrea(°C)	Temperatura de Fusão (°C)
Polietileno (baixa densidade)	-110	115
Politetrafluoroetileno	-97	327
Polietileno (alta densidade)	-90	137
Polipropileno	-18	175
PET	69	265
Cloreto de Polivinila (PVC)	87	212
Poliestireno	100	240
Policarbonato	150	265

Tabela 1.2: Temperatura de Fusão e de Transição Vítrea para alguns materiais poliméricos mais comuns [CALLISTER, et al. 2013]

1.2.3 – Fatores que afetam as temperaturas de fusão e de transição vítrea

1.2.3.1 – Temperatura de fusão

Durante a fusão de um polímero ocorrerá um rearranjo das moléculas na transformação de um estado molecular ordenado em um estado molecular desordenado. A composição química e a estrutura molecular influenciarão a habilidade das moléculas da cadeia do polímero em realizar esses rearranjos e, portanto, também afetarão a temperatura de fusão. [CALLISTER, et al. 2013]

A rigidez da cadeia, que é controlada pela facilidade com que ocorre rotação ao redor das ligações químicas ao longo da cadeia, possui um efeito pronunciado. A presença de ligações duplas e de grupos aromáticos na cadeia principal do polímero reduz a flexibilidade da cadeia e causa um aumento na T_f . Além disso, o tamanho e o tipo dos grupos laterais influenciam a flexibilidade e a liberdade rotacional da cadeia; grupos laterais volumosos ou grandes tendem a restringir a rotação molecular e elevar a T_f . Por exemplo, o polipropileno apresenta uma temperatura de fusão mais elevada que o polietileno (175°C contra 115°C, tabela 1.2); O grupo lateral metila, CH_3 , no polipropileno é maior que o átomo de hidrogênio, H, encontrado no polietileno. A presença de grupos polares (Cl, OH e CN), embora não sendo excessivamente grandes, leva a forças de ligações intermoleculares significativas e a valores de T_f relativamente elevados. Isso pode ser verificado comparando as temperaturas de fusão do polipropileno (175°C) e do cloreto de polivinila (212°C). [CALLISTER, et al. 2013]

A temperatura de fusão de um polímero também dependerá de sua massa molar. Para molares relativamente baixas, um aumento no valor da massa molar média aumenta a temperatura de fusão. Além disso, a fusão de um polímero ocorre em uma faixa de temperaturas; dessa forma haverá uma faixa de valores de T_f , em vez de uma única temperatura. Isso ocorre porque cada polímero será composto por moléculas com diversas massas molares. Para a maioria dos polímeros, essa faixa de temperaturas de fusão será normalmente de vários graus Celsius. [CALLISTER, et al. 2013]

O grau de ramificações também afetará a temperatura de fusão de um polímero. A introdução de ramificações laterais introduz defeitos no material cristalino e reduz a temperatura de fusão. O polietileno de alta massa específica, sendo um polímero predominantemente linear, tem uma temperatura de fusão (137°C, tabela 1.2) mais elevada que o polietileno de baixa massa específica (115°C), que apresenta algumas ramificações.

1.2.3.2 – Temperatura de transição vítrea

No aquecimento por meio da temperatura de transição vítrea, o polímero sólido amorfo transforma-se de um estado rígido para um estado altamente viscoso. De maneira correspondente, as moléculas que estão virtualmente congeladas em suas posições abaixo de T_g começam a apresentar movimentos de rotação e de translação acima de T_g . Dessa forma, o valor da temperatura de transição vítrea dependerá das características moleculares que afetam a rigidez da cadeia; a maioria desses fatores e suas influências são os mesmos apresentados para a temperatura de fusão, conforme discutido anteriormente. Novamente, a flexibilidade de cadeia é diminuída e o valor de T_g é aumentado pela presença do seguinte: [CALLISTER, et al. 2013]

1. Grupos laterais volumosos; a partir da tabela 1.2, os respectivos valores de T_g para o polipropileno e o poliestireno são de -18°C e 100°C
2. Grupos polares; por exemplo, os valores de T_g para o cloreto de polivinila e para o polipropileno são de 87°C e -18°C .
3. Ligações duplas e grupos aromáticos na cadeia principal, os quais tendem a enrijecer a cadeia polimérica. [CALLISTER, et al. 2013]

O aumento da massa molar também tende a aumentar a temperatura de transição vítrea. Uma pequena quantidade de ramificações tende a reduzir T_g ; por outro lado, uma alta massa específica de ramificações reduz a mobilidade da cadeia e eleva a temperatura de transição vítrea. Alguns polímeros amorfos apresentam ligações cruzadas, resultando em uma elevação da T_g ; as ligações cruzadas restringem o movimento molecular. Com uma alta densidade de ligações cruzadas, o movimento molecular fica virtualmente impossibilitado; o movimento molecular em larga escala fica impedido ao nível desses polímeros não apresentarem uma transição vítrea, resultando daí sua falta de amolecimento durante o aquecimento. [SHACKELFORD, et al. 2008].

Capítulo 2: Desenvolvimento Sustentável e Química Verde

O termo “desenvolvimento sustentável” surgiu a partir de estudos da Organização das Nações Unidas sobre as mudanças climáticas, como uma resposta para a humanidade perante a crise social e ambiental pela qual o mundo passava a partir da segunda metade do século XX. Na Comissão Mundial para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (CMMAD), também conhecida como Comissão de Brundtland, presidida pela norueguesa Gro Haalen Brundtland, no processo preparatório a Conferência das Nações Unidas – também chamada de “Rio 92” foi

desenvolvido um relatório que ficou conhecido como “Nosso Futuro Comum”. Tal relatório contém informações colhidas pela comissão ao longo de três anos de pesquisa e análise, destacando-se as questões sociais, principalmente no que se refere ao uso da terra, sua ocupação, suprimento de água, abrigo e serviços sociais, educativos e sanitários, além de administração do crescimento urbano. Neste relatório está exposta uma das definições mais difundidas do conceito: “o desenvolvimento sustentável é aquele que atende as necessidades do presente sem comprometer as possibilidades de as gerações futuras atenderem suas próprias necessidades”. (CMMAD, 1988, 1991)

O relatório Brundland considera que a pobreza generalizada não é mais inevitável e que o desenvolvimento de uma cidade deve privilegiar o atendimento das necessidades básicas de todos e oferecer oportunidades de melhoria de qualidade de vida para a população. Um dos principais conceitos debatidos pelo relatório foi o de “equidade” como condição para que haja a participação efetiva da sociedade na tomada de decisões, através de processos democráticos, para o desenvolvimento urbano. (CMMAD, 1988, 1991)

O relatório ainda ressaltou, em relação às questões urbanas, a necessidade de descentralização das aplicações de recursos financeiros e humanos, e a necessidade de o poder político favorecer as cidades em sua escala local. No tocante aos recursos naturais, avaliou a capacidade da biosfera de absorver os efeitos causados pela atividade humana, e afirmou que a pobreza já pode ser considerada como um problema ambiental e como um tópico fundamental para a busca da sustentabilidade. (CMMAD, 1988, 1991)

O conceito de desenvolvimento sustentável foi firmado na Agenda 21, documento desenvolvido na Conferência “Rio 92”, e incorporado em outras agendas mundiais de desenvolvimento e de direitos humanos, mas o conceito ainda está em construção segundo a maioria dos autores que escrevem sobre o tema, como por exemplo, Carla Canepa (2007), José Eli da Veiga (2005) e Henri Ascelard (1999). Apesar de ser um conceito questionável por não definir quais são as necessidades do presente nem quais serão as do futuro, o relatório de Brundtland chamou a atenção do mundo sobre a necessidade de se encontrar novas formas de desenvolvimento econômico, sem a redução dos recursos naturais e sem danos ao meio ambiente. Além disso, definiu três princípios básicos a serem cumpridos: desenvolvimento econômico, proteção ambiental e equidade social. Mesmo assim, o referido relatório foi amplamente criticado por apresentar como causa da situação de insustentabilidade do planeta, principalmente, o descontrole

populacional e a miséria dos países subdesenvolvidos, colocando somente como um fator secundário a poluição ocasionada nos últimos anos pelos países desenvolvidos. O III Relatório do Clube de Roma (1976) afirma que “muito antes de esgotarmos os limites físicos do nosso planeta ocorrerão graves convulsões sociais provocadas pelo grande desnível existente entre a renda dos países ricos e dos países pobres”. Já em 1986 a Conferência de Ottawa (Carta de Ottawa, 1986) estabelece cinco requisitos para se alcançar o desenvolvimento sustentável:

- Integração da conservação e do desenvolvimento;
- satisfação das necessidades básicas humanas;
- Alcance de equidade e justiça social;
- Provisão da autodeterminação social e da diversidade cultural;
- Manutenção da integração ecológica.

Para a Comissão Mundial do Meio Ambiente e Desenvolvimento (CMMAD, 1988, 1991) os objetivos que derivam do conceito de desenvolvimento sustentável estão relacionados com o processo de crescimento da cidade e objetiva a conservação do uso racional dos recursos naturais incorporados às atividades produtivas.

Entre esses objetivos estão:

- Crescimento renovável;
- Mudança de qualidade do crescimento;
- Satisfação das necessidades essenciais por emprego, água, energia, alimento e saneamento básico;
- Garantia de um nível sustentável da população;
- Conservação e proteção da base de recursos;
- Reorientação da tecnologia e do gerenciamento de risco;
- reorientação das relações econômicas internacionais (CMMAD, 1988, 1991).

Leila Ferreira afirma em seu livro “A questão ambiental: sustentabilidade e políticas públicas no Brasil” que:

O padrão de produção e consumo que caracteriza o atual estilo de desenvolvimento tende a consolidar-se no espaço das cidades e estas se tornam cada vez mais o foco principal na definição de estratégias e políticas de desenvolvimento (FERREIRA, 1998).

Deste modo, é de grande importância à busca de alternativas sustentáveis e que esquadrem qualidade de vida para a dinâmica urbana, consolidando uma referência para o processo de planejamento urbano. Para José Eli da Veiga o desenvolvimento sustentável é considerado um enigma que pode ser dissecado, mesmo que ainda não resolvido. Em seu livro “Desenvolvimento Sustentável: o desafio para o século XXI” ele afirma que o conceito de desenvolvimento sustentável é uma utopia para o século XXI, apesar de defender a necessidade de se buscar um novo paradigma científico capaz de substituir os paradigmas do “globalismo”. (VEIGA, 2005) Uma outra definição para “desenvolvimento sustentável” ou “sustentabilidade” foi descrita por Satterthwaite como:

A resposta às necessidades humanas nas cidades com o mínimo ou nenhuma transferência dos custos da produção, consumo ou lixo para outras pessoas ou ecossistemas, hoje e no futuro (SATTERTHWAITE, 2004).

O desenvolvimento sustentável deve ser uma consequência do desenvolvimento social, econômico e da preservação ambiental.



Figura 2.1: Desenho esquemático relacionando parâmetros para se alcançar o desenvolvimento sustentável. (CMMAD, 1988, 1991).

Além da Agenda 21, outro importante documento que foi escrito na “Rio 92”, com uma grande participação de organizações não governamentais e representantes da sociedade civil foi “A Carta da Terra”. Ela traz importantes ressaltos sobre o meio ambiente e foi retificada pela UNESCO e aprovada pela ONU em 2002:

Estamos diante de um momento crítico na história da Terra, numa época em que a humanidade deve escolher seu futuro. À medida que o mundo torna-se cada vez mais interdependente e frágil, o futuro enfrenta, ao mesmo tempo, grandes perigos e grandes promessas. Para seguir adiante, devemos reconhecer que, no meio de uma magnífica diversidade de culturas e formas de vida, somos uma família humana e uma comunidade terrestre com um destino comum. Devemos somar forças para gerar uma sociedade sustentável global baseada no respeito pela natureza, nos direitos humanos universais, na justiça econômica e numa cultura da paz. Para chegar a este propósito, é imperativo que nós, os povos da Terra, declaremos nossa responsabilidade uns para com os outros, com a grande comunidade da vida, e com as futuras gerações (A Carta da Terra, 2002)

Foram organizadas outras conferências mundiais a partir da Rio-92, como a Conferência Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável em Johannesburgo, realizada dez anos mais tarde, na África do Sul. Aspásia Camargo faz um retrospecto sobre os dez anos que se passaram entre a Conferência do Rio e a da África do Sul e destaca que muitas foram as frustrações quanto as perspectivas positivas da Rio-92, mas o que avançou foi o reconhecimento do desenvolvimento sustentável como uma possível e aceitável solução para os problemas ambientais e sociais enfrentados pelo mundo (CAMARGO, 2004).

Não é esperado que toda uma Nação se conscientize de seu papel essencial no quadro ambiental e social mundial. Apesar disso, as diversas discussões sobre o termo “desenvolvimento sustentável” abrem à questão de que é possível desenvolver sem destruir o meio ambiente. Desta forma, o conceito de desenvolvimento sustentável descrito no “Nosso Futuro Comum”, já mencionado, foi incorporado pelo Direito Ambiental. Uma disciplina autônoma que é baseada nos “princípios que regulam seus objetivos e diretrizes que devem se projetar para todas as normas ambientais, norteando os operadores desta ciência e salvando-os das dúvidas ou lacunas na interpretação das normas ambientais. ”

O Direito Ambiental deve ser firmado em princípios e normas específicas, que têm como premissa buscar uma relação equilibrada entre o homem e a natureza ao regular todas as atividades que possam afetar o meio ambiente. O fato de que o desenvolvimento sustentável tenha respaldo na comunidade brasileira e poder, através do Direito Ambiental, fazer parte de uma disciplina jurídica, torna o termo capaz de definir um novo modelo de desenvolvimento para o país.

Para Carla Canepa “o desenvolvimento sustentável caracteriza-se, portanto, não como um estado fixo de harmonia, mas sim como um processo de mudanças, no qual se compatibiliza a exploração de recursos, o gerenciamento de investimento tecnológico e as mudanças institucionais com o presente e o futuro.” (CANEPA, 2007).

O desenvolvimento sustentável é um processo de aprendizagem social de longo prazo, que por sua vez, é direcionado por políticas públicas orientadas por um plano de desenvolvimento nacional. Assim, a pluralidade de fatores sociais e interesses presentes na sociedade colocam-se como um entrave para as políticas públicas para o desenvolvimento sustentável (BEZERRA e BURSZTYN, 2000).

2.1 – Sustentabilidade como resposta

Ao se definir desenvolvimento sustentável também está se discutindo o que é sustentabilidade. Para alguns autores como Clovis Cavalcanti sustentabilidade

“significa a possibilidade de se obterem continuamente condições iguais ou superiores de vida para um grupo de pessoas e seus sucessores em dado ecossistema” (CAVALCANTI, 2003).

Para o autor, as discussões atuais sobre o significado do termo “desenvolvimento sustentável” mostram que se está aceitando a ideia de colocar um limite para o progresso material e para o consumo, antes visto como ilimitado, criticando a ideia de crescimento constante sem preocupação com o futuro (CAVALCANTI, 2003). Para Henri Acselrad, as seguintes questões discursivas têm sido associadas à noção de sustentabilidade:

- *Da eficiência, antagônica ao desperdício da base material do desenvolvimento, com reflexos da racionalidade econômica sobre o “espaço não-mercantil planetário”;*
- *Da escala, determinante de limites quantitativos para o crescimento econômico e suas respectivas pressões sobre os recursos ambientais;*
- *Da equidade, articuladora analítica entre princípios de justiça e ecologia;*
- *Da auto-suficiência, desvinculadora de economias nacionais e sociedades tradicionais dos fluxos de mercado mundial, como estratégia apropriada para a capacidade de auto-regulação comunitária das condições de reprodução da base material do desenvolvimento;*
- *Da ética, evidenciadora das interações da base material do desenvolvimento com as condições de continuidade da vida do planeta. (ACSELRAD, 2001).*

Para facilitar a compreensão do conceito de sustentabilidade, Sachs (1993) a divide em cinco classificações: a sustentabilidade ambiental, a sustentabilidade econômica, a sustentabilidade ecológica, a sustentabilidade social e a sustentabilidade política. Essa divisão é contrastada pela visão de Shumacher (CMMAD, 1991), que classifica somente em sustentabilidade ambiental, econômica e pessoal. Mas, essas duas visões diferem principalmente na definição do termo ambiental, pois Shumacher refere-se ao uso racional dos recursos, enquanto Sachs à capacidade dos ecossistemas diante da agressão humana.

Neste trabalho adota-se a definição de Sachs - presente no texto da Agenda 21 Brasileira – que define sustentabilidade social e política separadamente, fazendo também referência ao uso racional dos recursos no enfoque da sustentabilidade econômica.

O conceito descrito por Sachs (1993) refere-se à sustentabilidade como:

Sustentabilidade ecológica – refere-se à base física do processo de crescimento e tem como objetivo a manutenção de estoques dos recursos naturais, incorporados as atividades produtivas.

Sustentabilidade ambiental – refere-se à manutenção da capacidade de sustentação dos ecossistemas, o que implica a capacidade de absorção e recomposição dos ecossistemas em face das agressões antrópicas.

Sustentabilidade social – refere-se ao desenvolvimento e tem por objetivo a melhoria da qualidade de vida da população. Para o caso de países com problemas de desigualdade e de inclusão social, implica a adoção de políticas distributivas e a universalização de atendimento a questões como saúde, educação, habitação e seguridade social

Sustentabilidade política – refere-se ao processo de construção da cidadania para garantir a incorporação plena dos indivíduos ao processo de desenvolvimento.

Sustentabilidade econômica – refere-se a uma gestão eficiente dos recursos em geral e caracteriza-se pela regularidade de fluxos do investimento público e privado. Implica a avaliação da eficiência por processos macrosociais. (Agenda 21 brasileira)

2.2 – Sustentabilidade Urbana

No Brasil, principalmente nas grandes metrópoles, os problemas causados pelo aumento da população urbana sem a presença do poder público acompanhando essa urbanização “quase que espontânea” (vide as favelas) pode ser notado desde muitos anos. Para Ermínia Maricato,

a imagem das cidades brasileiras está definitivamente associada à violência, à poluição, ao tráfico caótico, às enchentes, à desigualdade social, entre outros fatores (MARICATO, 2000)

Neste momento histórico, na grande maioria dos países, inclusive no Brasil, o desenvolvimento está diretamente ligado à vida das cidades. Por isso, outro importante conceito é o de sustentabilidade no ambiente urbano (ou sustentabilidade urbana).

A sustentabilidade urbana é definida por Henri Acselrad como a capacidade das políticas urbanas se adaptarem à oferta de serviços, à qualidade e à quantidade das demandas sociais, buscando o equilíbrio entre as demandas de serviços urbanos e investimentos em estrutura (ACSELRAD, 1999). No entanto, também é imprescindível para a sustentabilidade urbana o uso racional dos recursos naturais, a boa forma do ambiente urbano baseado na interação com o clima e os recursos naturais, além das respostas às necessidades urbanas com o mínimo de transferência de dejetos e rejeitos para outros ecossistemas atuais e futuros.

A grande maioria dos países desenvolvidos, tanto quanto os que estão em desenvolvimento, e também suas cidades, estão explorando a capacidade de seus recursos naturais ao limite. Dependendo do nível de industrialização de cada país os problemas se diferenciam. Richard Roger descreve que nos países desenvolvidos a migração de pessoas de centros urbanos para os subúrbios mais afastados que oferecem um ambiente natural mais próspero, levou ao aumento do uso de automóveis, aos consequentes congestionamentos e à poluição do ar. Já nos países em desenvolvimento os problemas ambientais e sociais são agravados pelo aumento das cidades sem o acompanhamento de infraestruturas para suportar tal crescimento. Em todo o mundo a pobreza ainda é um dos principais problemas enfrentados pelas sociedades, e geralmente a camada mais pobre da população é amplamente negligenciada.

Diante disso, nota-se a necessidade de um desenvolvimento urbano sustentável, diferente do desenvolvimento atual, que é baseado no lucro e privilegia uma pequena parte da sociedade. Os direitos básicos devem ser proporcionados, tais como o direito à água, ao abrigo, à alimentação, à saúde, à educação, entre outros.

Há o risco de que o discurso da sustentabilidade não produza alterações substantivas, podendo o mesmo, como afirma Cyria Emelianoff, “ser reduzido por certas coletividades locais a um simples marketing destinado a valorizar suas vantagens territoriais, a aumentar sua atrati-

vidade e seu poder” (EMELIANOFF, 2003). É necessário que se busque modelos de desenvolvimento onde possam ser agregados aos valores ecológicos, outros como autonomia, solidariedade e responsabilidade.

2.3 – Química Verde

A química tem uma grande participação nos dias atuais com os inúmeros produtos fundamentais à humanidade. A sua presença pode ser destacada desde diversos combustíveis aos mais complexos medicamentos. Porém, a produção química também gera inúmeros inconvenientes, como a formação de subprodutos tóxicos e a contaminação do ambiente e do próprio homem expostos a estes xenobióticos. A preocupação com estes inconvenientes pode ser claramente observada pois, nos últimos anos, cresce continuamente a pressão sobre as indústrias químicas, tanto através da sociedade civil, como das autoridades governamentais, no sentido de aprimorar o desenvolvimento de processos, que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente. [PRADO, 2003]

Dentro da problemática industrial vigente, um dos principais problemas que se destaca é o grande volume de efluentes tóxicos produzidos por vários processos químicos. A emissão de contaminantes pode ser minimizada através de diversos caminhos, tais como o emprego de reagentes alternativos apropriados, o aumento da seletividade para maximizar o uso dos materiais de partida, a utilização de catalisadores para facilitar a separação do produto final da mistura, bem como a reciclagem dos reagentes e catalisadores empregados no processo. [PRADO, 2003]

Dentre as áreas de pesquisa enfocadas para estas finalidades, têm-se destacado muito nos últimos anos a preparação de catalisadores sólidos, com o firme propósito da remoção de contaminantes dispersos em efluentes, bem como na catálise de reações químicas com o objetivo da maximização das reações e redução da formação de subprodutos indesejáveis durante o processo reacional. Estes conceitos devem estar fixados em todos os estudantes de química com a intenção de formar profissionais capacitados para os novos conceitos científicos e tecnológicos responsáveis pela sustentabilidade do planeta. [PRADO, 2003]

Dentro dos princípios da necessidade de um desenvolvimento sustentável, tem-se como regra que a química deve manter e melhorar a qualidade de vida. O grande desafio é a continuidade do desenvolvimento diminuindo os danos causados ao meio ambiente. Tal fato requer uma

nova conduta química para o aprimoramento dos processos, com o objetivo fundamental da geração cada vez menor de resíduos e efluentes tóxicos, bem como da menor produção de gases indesejáveis ao ambiente. [PRADO, 2003]

Este novo caminho a ser delineado pela química é denominado como química sustentável ou química verde: “A criação, o desenvolvimento e a aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias tóxicas”.

A química verde tem a preocupação do desenvolvimento de tecnologias e processos incapazes de causar poluição. Idealmente, a aplicação dos princípios da química verde conduz à regulamentação, ao controle para não causar a uma remediação desnecessária. [PRADO, 2003]

Além dos benefícios ambientais, tal pensamento apresenta também um impacto econômico graças à diminuição de gastos com o armazenamento e tratamento de resíduos, a descontaminação e o pagamento de indenizações. O questionamento global sobre os danos gerados ao planeta por uma miríade de atividades humanas tem se apresentado cada vez mais em destaque na mídia. A resposta encontrada para ajudar na solução destes problemas está baseada em uma combinação de fatores, entre os quais destacam-se os econômicos, científicos, bem como os sociais. Assim, a adoção da química verde é só mais uma das iniciativas para a prevenção da poluição desenfreada. Este novo pensamento científico incentiva tal combinação e a implantação da química verde nos currículos e na prática científica, bem como aplicá-la em escala comercial e industrial. [PRADO, 2003]

2.3.1 – 12 Princípios da Química Verde

A emergência da química verde na educação e na pesquisa está sendo suportada por sociedades científicas, governos e indústrias. Os princípios da prática química guiada pela preocupação com a qualidade de vida e com o meio ambiente formam os doze princípios da química verde:

- 1) *prevenção*, é melhor prevenir a formação de subprodutos do que tratá-los posteriormente;
- 2) *economia de átomos*, os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos finais desejados;
- 3) *sínteses com compostos de menor toxicidade*, sempre que possível deve-se substituir compostos de alta toxicidade por compostos de menor toxicidade nas reações químicas;
- 4) *desenvolvimento de compostos seguros*, os produtos químicos deverão ser desenvolvidos, para possuírem a função desejada, apresentando a menor toxicidade possível.

- 5) *diminuição de solventes e auxiliares*, a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deverá ser evitado quando possível, ou usadas inócuas no processo;
- 6) *eficiência energética*, os métodos sintéticos deverão ser conduzidos sempre que possível à pressão e temperatura ambientes, para diminuir a energia gasta durante um processo químico que representa um impacto econômico e ambiental;
- 7) *uso de substâncias recicladas*, os produtos e subprodutos de processos químicos deverão ser reutilizados sempre que possível;
- 8) *redução de derivativos, a derivatização* (uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, modificadores temporários) deverá ser minimizada ou evitada quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis;
- 9) *catálise*, a aplicação de catalisadores para aumentar a velocidade e o rendimento dos processos químicos;
- 10) *desenvolvimento de compostos para degradação*, produtos químicos deverão ser desenvolvidos para a degradação inócua de produtos tóxicos, para não persistirem no ambiente;
- 11) *análise em tempo real para a prevenção da poluição*, as metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitirem o monitoramento do processo em tempo real, para controlar a formação de compostos tóxicos;
- 12) *química segura para a prevenção de acidentes*, as substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em potencial, tais como explosões e incêndios. [PRADO, 2003]

2.3.2 – Áreas de Atuação

O principal problema causado pelos processos químicos é o elevado volume de efluentes e resíduos tóxicos gerados por processos não específicos e não seletivos, os quais geram enormes quantidades de subprodutos indesejáveis, que são descartados. O melhoramento na eficiência destes processos pode ser feito por diversos caminhos, tais como o uso de reagentes alternativos e a aplicação de catalisadores. Porém, a aplicação de catalisadores apresenta o inconveniente da separação catalisador/produto na mistura reacional durante o processo, além do mais, os processos de extração dos catalisadores geralmente os destroem. [PRADO, 2003]

Uma das áreas de pesquisa que tem apresentado grande aumento de interesse neste contexto é a aplicação de reagentes suportados em matrizes sólidas, como meio alternativo de se obter catalisadores. A preparação de catalisadores sólidos permite sua aplicação nas reações com a grande vantagem de sua fácil separação do meio reacional e de sua capacidade em ser

reciclado. Além do mais, estes compostos ainda podem ser aplicados na remoção dos contaminantes despejados em efluentes. Os reagentes suportados em matrizes sólidas também apresentam maior estabilidade térmica e química. As habilidades destes compostos imobilizados sugerem sua alta aplicabilidade em processos reacionais, com o forte propósito de se aumentar a eficiência das reações e diminuir a quantidade de resíduos e subprodutos durante os processos químicos. [PRADO, 2003]

Capítulo 3: Polímeros Biodegradáveis e Biopolímeros

3.1 – Introdução

Longe de ser ameaça para as poliolefinas convencionais, o plástico biodegradável está focado em aplicações específicas, em geral, de produtos de rápido descarte. A praticidade oferecida pela embalagem plástica e a urgência da vida moderna são um convite ao agravamento da questão ambiental. A vida útil de uma sacola de supermercado, muitas vezes, é de poucos minutos, pois além de embalar a compra do consumidor, agrega a função de acondicionar lixo doméstico. O descarte chega a ser imediato à sua aquisição, enquanto a degradação natural pode levar até cem anos. [KLOSS, 2005][CORDOBELLO, 2002]

Apesar disto, o alto custo de sua produção ainda é uma grande desvantagem em relação aos polímeros convencionais, basta comparar o custo de produção do PHB (poli(hidroxibutirato)) estimado a US\$ 2.65/kg para uma planta de 100.000 t/ano, com uso de sacarose como substrato, com o valor do polipropileno US\$ 1.00/kg. Outras estimativas preliminares apresentam um custo de produção de US\$5.85/kg para uma planta de 30.000 t/ano. O custo dos PHAs, utilizando *A. eutrophus* é de US\$ 16/kg, isto é 18 vezes mais que o polipropileno. Com *E. coli* o preço pode ser reduzido a US\$4/kg, um custo semelhante a materiais plásticos biodegradáveis, tais como o poli(ácido láctico) (PLA) e a poli(e-caprolactona) (PCL). A produção de PHB demanda 3 kg de sacarose/kg final do produto, sendo que o preço do açúcar representa 29% do custo final do produto (sem considerar taxas), portanto, o custo médio de produção do PHB varia em função do tipo de açúcar empregado, do preço do açúcar, do microrganismo utilizado e da planta de produção.

O crescente emprego de materiais poliméricos na confecção de artefatos diversos tem levado a impactos ambientais positivos e negativos. Impactos ambientais positivos decorrem da redução no consumo energético para confecção e transporte de tais dispositivos, visto que

uma das propriedades que destacam os materiais poliméricos é a baixa densidade. O baixo consumo energético na fabricação de peças em materiais poliméricos, aliado ao avanço das tecnologias de transformação de termoplásticos e termofixos tem viabilizado o emprego dos polímeros nos diferentes segmentos industriais que vão da construção civil à indústria aeroespacial, passando pela automobilística, eletro eletrônica, biomédica e muitas outras.

Em particular destaca-se a indústria de embalagens que hoje consome cerca de 40 % dos termoplásticos no mercado nacional (ABIPLAST, 2003) Já, um dos impactos ambientais negativos associados ao aumento do consumo de materiais poliméricos decorre da inércia destes materiais quanto à biodegradação, o que resulta em acúmulo de lixo plástico no meio ambiente e assim, esforços visando reduzir tais impactos negativos envolvem desenvolvimentos que visam reduzir a quantidade de material polimérico empregado nos artefatos, viabilizar técnica e economicamente a reciclagem de material polimérico e viabilizar o emprego de polímeros biodegradáveis.

Outro aspecto negativo decorrente do aumento do emprego de materiais poliméricos é o fato dos polímeros sintéticos empregarem matéria-prima oriunda do petróleo, o que tem motivado estudos que explorem o uso de fontes alternativas de matéria-prima. Assim, os polímeros biodegradáveis, em particular os polihidróxialcanoatos como o poli(hidróxi butirato) - PHB e o poli(hidroxi butirato-co-valerato), bem como o poli(ácido láctico) – PLA, que são sintetizados por via metabólica, a partir de matérias-primas vegetais vem recebendo muita atenção nos últimos anos (Gomes e Bueno Netto, 1997; Pachekoski, 2001; Pachekoski e cols, 2003; Antunes e Felisberti, 2003).

3.2 – Origem dos Polímeros Biodegradáveis

3.2.1 - Natural

São polímeros formados naturalmente durante o ciclo de crescimento de organismos vivos. Sua síntese envolve, geralmente, reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos. As famílias dos polímeros naturais apresentam materiais de menor custo, ao lado de algumas desvantagens, em termos de exigência de propriedades seja mecânica ou térmica. Entre os polímeros biodegradáveis naturais, podemos citar: [KLOSS, 2005][CORDOBELLO, 2002]

Polissacarídeos:

Os principais polissacarídeos de interesse comercial são celulose e amido, havendo uma atenção especial aos carboidratos mais complexos: quitosanas, quitinas e xantanas. Comparando-se as estruturas de alguns destes polímeros, verifica-se que são formados por unidades básicas de glicose, ligadas como anéis de grupos acetais (aldeído e álcool) e, portanto, com grande quantidade de grupos hidroxilas (alta hidrofiliçidade). A celulose é um polissacarídeo formado de unidades de glicose, figura 3.1, presente em madeira, papel e algodão. Os outros polissacarídeos têm estrutura semelhante à da celulose: quitina - é uma molécula complexa encontrada nos crustáceos: caranguejos, siris, lagostas, camarões. Também existe em insetos, fungos, cogumelos e minhocas; quitosana - polímero derivado da quitina, utilizado em aplicações médicas e em programas de perda de peso. Possui significativa compatibilidade com tecidos vivos e melhora a cicatrização de ferimentos; xantana - polímero comercial hidrofílico, muito utilizado como espessante e estabilizante, em cosméticos e alimentos e como cápsulas de liberação controlada de drogas. [CORDOBELLO, 2002]

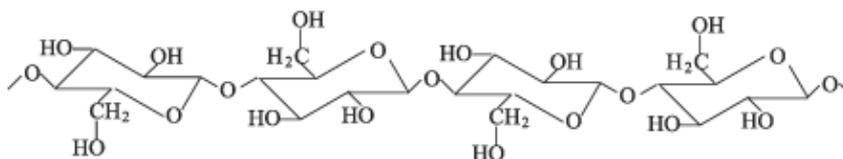


Figura 3.1: Estrutura da Celulose

Estes polímeros naturais são degradados na natureza por fungos, que podem secretar enzimas, que catalisam reações de oxidação da celulose e do amido. As bactérias podem secretar endo e exoenzimas para degradar este tipo de macromolécula. Além disso uma mistura de fungos e bactérias pode agir cooperativamente, isto é, microrganismos específicos degradam celulose a glicose que, por sua vez, chega aos produtos finais da degradação CO₂ e água. Outro polissacarídeo, o amido, tem sido utilizado disperso em uma matriz polimérica não-biodegradável, usualmente polietileno (PE), para facilitar a acessibilidade dos microrganismos ao polímero sintético. O amido é adicionado como aditivo, sendo degradado facilmente por microrganismos, provocando a degradação parcial da matriz. Amido de batata adicionado a filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) melhorou a biodegradabilidade destes filmes. A adição de amido a resinas de isocianatos reduziu o custo de produção e melhorou sua resistência à solventes. A adição de amido a poli(vinilálcool) levou à perda de massa do polímero e alterações morfológicas na parte amorfa do mesmo. [CORDOBELLO, 2002]

Ácidos algínicos

Estes ácidos são formados de monômeros de ácidos manurônico e gulurônico, figura 3.2. São solúveis em água e tornam-se insolúveis na presença de cátions, como cálcio, berílio, alumínio e ferro, formando géis, que podem servir para liberação controlada de drogas em sistemas vivos, para encapsulamento de herbicidas, microrganismos e células. [CORDOBELLO, 2002]

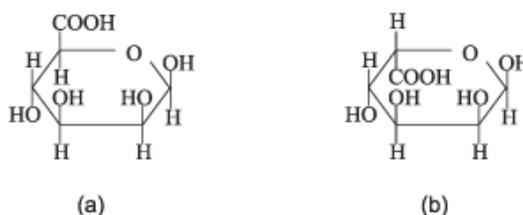


Figura 3.2: Estrutura química de ácidos algínicos: (a) ácido manurônico, (b) ácido gulurônico

Polipeptídios Naturais

As gelatinas são polímeros biodegradáveis, consistindo de proteínas do tipo animal, com grande aplicação industrial, farmacêutica e biomédica, empregados como coberturas e micro-encapsulação de drogas e no preparo de hidrogéis. Na conformação β das proteínas, a cadeia polipeptídica estende-se em uma estrutura em ziguezague, denominada de folha β , mantida por ligações de hidrogênio. [CORDOBELLO, 2002]

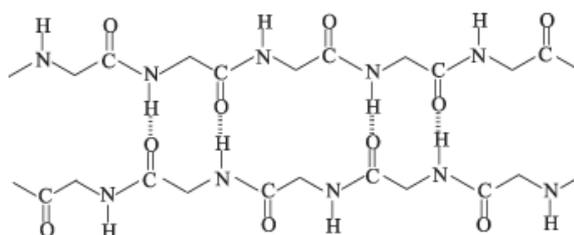


Figura 3.3: Conformação β das cadeias polipeptídicas

3.2.2 – Sintéticos

São macromoléculas, produzidas pela junção de muitas moléculas pequenas semelhantes. Podem apresentar diferentes tipos de organização: em cadeias lineares ou ramificadas, e em

redes. Cada modo de organização produz propriedades especiais, que permitem o uso dos polímeros em objeto de uso pessoal, embalagens, vestimentas, materiais elétricos e ópticos, casa e automóveis. [WAN, 2002]

3.3.3 – Microbiana

Os polímeros de origem microbiana são produzidos como material de reserva intracelular por uma grande variedade de bactérias e têm ganhado destaque devido às possíveis aplicações como biodegradáveis e por serem oriundos de fontes renováveis. Várias espécies de fungos e leveduras produzem esses polímeros, porém alguns apresentam maior viabilidade industrial e comercial. [CHANDRA, R 1998]

Poliéster bacteriano

Poliésteres naturais, que são produzidos por uma grande variedade de bactérias, como materiais de reserva intracelular, têm sido alvo de muita atenção para aplicações comerciais, como polímeros biodegradáveis, vantajosamente produzidos por fontes renováveis. Esta classe de polímeros, os poli(hidroxicanoatos)(PHAs), poliésteres alifáticos, também denominados biopolímeros ou bioplásticos, mostra uma grande variação em suas propriedades, isto é, de materiais rígidos e quebradiços a plásticos com boas propriedades de impacto ou até elastômeros resistentes, dependendo do tamanho dos grupos alquilas ramificados e da composição do polímero. Os poli(hidroxicanoatos) mais conhecidos são poli(b-hidroxibutirato) (PHB), poli(b-hidroxivalerato)(PHV) e poli(hidroxibutirato-co-valerato)(PHB-V), sendo este último conhecido comercialmente como Biopol.

Estes poliésteres têm sido sintetizados por vários tipos de microrganismos, tais como *Alcaligenes eutrophus*, *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes lótu*s, *Comamonas acidovorans* e *Pseudomonas putida* em meios apropriados, como material de reserva de energia e têm como principais vantagens sua biocompatibilidade e biodegradabilidade. Koizimi *et al.* empregaram células de *Alcaligenes eutrophus*, que crescem sob condições aeróbias à 30 °C, por 24 h em um meio rico de extrato de levedura, de carne e polipeptona. Diferentes quantidades de frutose e ácido butírico foram adicionadas ao meio como fonte de carbono. O material foi centrifugado, o sobrenadante foi retirado e as células lavadas com água destilada e liofilizadas. O polímero biodegradável, PHB, foi extraído com clorofórmio, sob agitação, durante 48 h e o material filtrado.

Poliésteres microbianos são relativamente resistentes à hidrólise química, mas são suscetíveis ao ataque bacteriológico, o que restringe seu uso para embalar alimentos. Entretanto, o

PHB-V tem excelentes propriedades de barreira à gás e pode ser usado associado com camadas de gelatinas metacriladas, que conferem ao produto uma baixa permeabilidade ao oxigênio, alta resistência à água em ebulição e boa capacidade de adesão. [CHANDRA, R 1998]

3.3 – Classes de Polímeros Biodegradáveis

3.3.1 – Polihidroxialcanoatos

Os polímeros biodegradáveis mais conhecidos e promissores atualmente são o Polihidroxibutirato (PHB) e o Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBHV), da família dos Polihidroxialcanoatos (PHA). Os PHAs são polímeros naturais sintetizados por uma grande variedade de microorganismos, tendo sua estrutura química composta basicamente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Os PHAs são classificados de acordo com o número de carbonos que compõe o grupo funcional R. Sua fórmula química é apresentada na figura a seguir. [LEMOIGNE, 1929]

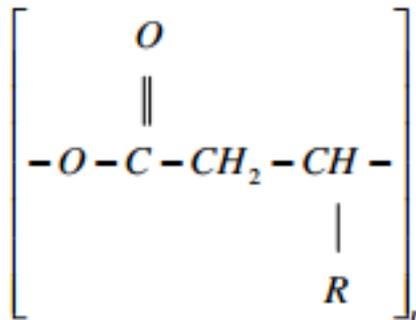


Figura 3.4: Formula estrutural do monômero de PHA

Os PHAs podem ter cadeias curtas, como o PHB, médias, ou longas apresentando ou não uma ligação dupla entre carbonos (C=C) no radical R como por exemplo no Polihidroxundecenoato (PHU) ou Poli(-3-hidroxi-5-fenilvalerato) (PHPV). O PHB é um PHA de cadeia curta com CH₃ no radical R, como mostrado na figura 3.5 [BRAUNEGG et al. 1998]

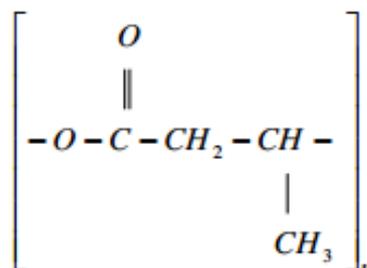


Figura 3.5: Formula estrutural do monômero de PHB

Os polímeros biodegradáveis sintetizados em culturas bacterianas não são novidades na literatura. Em 1925, Maurice Lemoigne observou a presença de grânulos refratários no interior de células da bactéria *Bacillus Megaterium*, que eram solúveis em clorofórmio. Mais tarde esse material foi identificado como PHB. [BRAUNEGG et al. 1998]

O interesse pelo PHB só aumentou após a década de 50, quando foram realizados estudos sobre as propriedades físicas e químicas do PHB, incluindo, ponto de fusão, diferentes métodos e fontes de extração e massa molecular. Sua estrutura cristalina foi observada, assim como a morfologia do grânulo e suas propriedades foram determinadas. [BRAUNEGG et al. 1998]

O reconhecimento industrial logo surgiu, e nos primeiros anos da década de 60 a empresa W. R. Grace Co., nos EUA, iniciou a produção comercial do polímero. A partir dos anos 70-80 a ICI (Imperial Chemical Industry) e sua divisão Zeneca, iniciaram também a produção do PHB e seu copolímero PHB-HV. No Brasil, no início da década de 90, o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), junto com a cooperativa dos produtores de cana de açúcar e álcool do Estado de São Paulo (Copersucar), iniciaram a produção de PHB a partir de uma bactéria encontrada no bagaço da cana de açúcar.

Firmou-se cooperação técnica com várias instituições de pesquisa, visando melhorar geneticamente as bactérias produtoras do polímero e aprimorar o produto para fins comerciais. O PHB, um PHA de cadeia curta, apresenta-se como um poliéster linear saturado, totalmente biodegradável, que se comporta como um termoplástico convencional. Algumas de suas propriedades físico-químicas e mecânicas estão listadas na tabela 3.1 [BRAUNEGG et al. 1998]

Propriedades	PHB	PHB-HV (4-20%)	PP	PVC
Temperatura de Fusão (°C) T _m	175	157-102	176	
Cristalinidade (%)	80	69-39	70	
Massa molecular (x10 ⁵)	5	6	2	
Temperatura de Transição Vítrea (°C) T _g	4	2 a -8	-10	84,4 81,7 54,7
Densidade (g/cm ³)	1,25	1,2	0,905	1,4
Tensão de Ruptura (MPa)	40	36-22	38	45 51,3
Alongamento na Ruptura (%)	4		>250	10 18,2

Tabela 3.1: Propriedades físicas de diferentes termoplásticos [BRAUNEGG et al. 1998]

O PHB é insolúvel em água e solúvel em alguns solventes apolares como o clorofórmio. O PHB é um material semicristalino com alta cristalinidade, o que dificulta seu processamento e o torna extremamente quebradiço, limitando seu uso como plástico comercial. [BRAUNEGG et al. 1998]

No processo de cristalização, o PHB forma estruturas esferulíticas compostas por uma fase amorfa e outra cristalina. A degradação do polímero ocorre primeiramente na fase amorfa e subsequentemente na fase cristalina. A taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material assim como sua morfologia. O tamanho dos esferulitos influencia diretamente as propriedades mecânicas do polímero, quanto maiores essas estruturas, mais quebradiço o material, assim como influenciam também a taxa de degradação do polímero. [BRAUNEGG et al. 1998]

O número de esferulitos, tamanho e estrutura fina dependem da temperatura de cristalização, grandes estruturas são formadas em temperaturas próximas de sua temperatura de transição vítrea (T_g), enquanto uma grande quantidade de pequenos esferulitos é formada em temperaturas mais baixas. [BRAUNEGG et al. 1998]

As principais razões que tornam o PHB quebradiço são:

- A cristalização secundária que ocorre durante o armazenamento à temperatura ambiente forma novas lamelas na fase amorfa.

- Ele possui baixa densidade de nucleação, formando grandes esferulitos que provocam rachaduras inter-esferulíticas, deteriorando as propriedades mecânicas.

- O PHB possui temperatura de transição vítrea baixa, e próxima à temperatura ambiente.

Pode-se melhorar as propriedades mecânicas do PHB através da adição de plastificantes, lubrificantes e agentes de nucleação, ou misturando o PHB com outros polímeros. Adicionando agentes de nucleação ao PHB, o número de pequenos esferulitos cresce, diminuindo a cristalização secundária, o que torna o PHB menos quebradiço. Com a adição de certos plastificantes, aumenta-se o movimento molecular e conseqüentemente diminui-se a temperatura de transição vítrea. [BRAUNEGG et al. 1998]

Além do PHB ser muito quebradiço, ele tem um custo muito alto de produção quando comparado aos polímeros convencionais. Misturar os polímeros biodegradáveis, como o PHB, com polímeros convencionais já conhecidos, apresenta-se como uma alternativa para a obtenção de materiais com propriedades mecânicas satisfatórias para o comércio, a um custo não muito alto. Deste modo é possível formar misturas poliméricas capazes de substituir polímeros não degradáveis, diminuindo o impacto ambiental causado por esses materiais, porém preservando as propriedades necessárias para certa utilização industrial. [BRAUNEGG et al. 1998]

3.3.1.1 – Biossíntese de polihidroxicanoatos

Os polidroxialcanoatos (PHAs) são poliésteres sintetizados por inúmeras bactérias, como um material de reserva energética, geralmente quando um nutriente essencial, tal como, nitrogênio, fósforo, enxofre ou oxigênio, é limitado, na presença de excesso de fonte de carbono. [BRAUNEGG et al. 1998]

Os poliésteres podem ser obtidos por quatro diferentes métodos: i) produção química; ii) produção biotecnológica (culturas com vários tipos de bactérias; culturas com linhagens de bactérias mutantes; culturas com bactérias e leveduras recombinantes; plantas transgênicas; síntese in vitro com enzimas isoladas); iii) combinação da produção biotecnológica e química (polimerização química de ácido lático produzido por fermentação) e, iv) isolamento de fontes naturais como, por exemplo, isolar cutina de plantas. [BRAUNEGG et al. 1998]

Assim, para a produção biotecnológica, deve-se associar as rotas metabólicas centrais com as PHA sintases, a fim de se utilizar as rotas anabólicas e catabólicas para a síntese de tioésteres de HA-CoA e direcionar o fluxo metabólico dos tioésteres (REHM; STEINBÜCHEL, 1999), sendo que o metabolismo de aminoácidos, o ciclo do ácido cítrico, a rota da síntese de novo de ácidos graxos e as rotas de β -oxidação de ácidos graxos devem ser usados com este propósito (STEINBÜCHEL; FÜCHTENBUCH, 1998). A engenharia metabólica das rotas de β -oxidação de ácidos graxos em *Escherichia coli* empregando mutantes *fad* ancorando genes de PHAMCL sintases e inibidores da β -oxidação conduzem a um acúmulo de PHAMCL (LANGENBACH et al., 1997; QI et al, 1997; QI et al, 1998).

Assim, para a produção biotecnológica, deve-se associar as rotas metabólicas centrais com as PHA sintases, a fim de se utilizar as rotas anabólicas e catabólicas para a síntese de tioésteres de HA-CoA e direcionar o fluxo metabólico dos tioésteres (REHM; STEINBÜCHEL, 1999), sendo que o metabolismo de aminoácidos, o ciclo do ácido cítrico, a rota da síntese de novo de ácidos graxos e as rotas de β -oxidação de ácidos graxos devem ser usados com este propósito (STEINBÜCHEL; FÜCHTENBUCH, 1998). A engenharia metabólica das rotas de β -oxidação de ácidos graxos em *Escherichia coli* empregando mutantes *fad* ancorando genes de PHAMCL sintases e inibidores da β -oxidação conduzem a um acúmulo de PHAMCL (LANGENBACH et al., 1997; QI et al, 1997; QI et al, 1998).

3.3.1.1.1 – Biossíntese de PHAs por *R. eutropha*

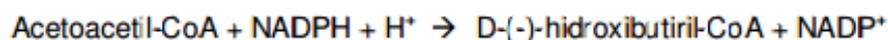
R. eutropha cataboliza os carboidratos pela via Entner-Doudoroff a piruvato, que pode então ser convertido através de desidrogenação a acetil-CoA (BRAUNEGG et al., 1998), que segue para via de produção de PHA, gerando tanto homopolímeros P(3HB) quanto heteropolímeros P(3HB-co-3HV) (HOLMES, 1985). As bactérias apresentam várias vias metabólicas para a síntese e decomposição de PHAs (LEE; CHOI, 1999). Estas estão ligadas ao estado metabólico da célula e ao fluxo de carbono através do metabolismo intermediário (BYROM et al., 1987). *R. eutropha* sintetiza o P(3HB) a partir de acetil coenzima-A por três reações sequenciais catalizadas por 3-cetotiolase (acetil-CoA-acetiltransferase; EC 2.3.1.9); acetoacetilCoA redutase (hidroxibutiril-CoA desidrogenase; EC 1.1.1.36) e poli(D-(-)-3-hidroxibutiril-CoA) sintase (PHB polimerase) (DAWES; SENIOR, 1973).

A primeira enzima na via de biossíntese de P(3HB), a β -cetotiolase, compete por acetilCoA com várias outras vias metabólicas incluindo formação de acetato, formação de citrato e síntese de ácidos graxos. Essa enzima é inibida por moléculas de CoASH livres. AcetoacetilCoA redutase, a segunda enzima na via de síntese de P(3HB), requer NADPH como cofator. Então, a atividade de acetoacetil-CoA redutase, bem como a quantidade e a razão de nicotinamida nucleotídeo, oxidada e reduzida, parece ser importante na regulação da síntese de P(3HB). Citrato sintase, a primeira enzima no ciclo dos ácidos tricarboxílicos, não somente compete com β -cetotiolase por acetil-CoA mas também libera moléculas de CoA livres, o que afeta negativamente a síntese de P(3HB) (LEE et al., 1995).

Sob condições balanceadas de crescimento, os níveis de CoASH são elevados. Em limitação de nutrientes essenciais ao crescimento, mas excesso de carbono, a formação de NADH inibe a citrato sintase, e níveis de acetil-CoA sobem ao ponto em que a inibição pela CoASH é superada. A reação de condensação a acetoacetil-CoA é possível e P(3HB) é sintetizado. A degradação do polímero é controlada através da oxidação de monômeros de 3- hidroxibutirato pela enzima 3-hidroxibutirato desidrogenase. Esta enzima está sujeita a inibição pelo acetato e NADH (BYROM, 1987).

O cofator NAD⁺ é usado para oxidações catabólicas que geram energia, enquanto que NADPH serve como fonte de poder redutor para biossíntese (FOSTER e MOAT, 1980).

Na via de produção de P(3HB), a acetoacetil-CoA-redutase é NADPH dependente, isto é, necessita de um agente redutor (NADPH) para catalisar a seguinte reação:



Visto que o metabolismo de carboidratos em *R. eutropha* ocorre pela via EntnerDoudoroff, o NADPH será derivado, principalmente, da ação de glicose-6-fosfatodesidrogenase (HAYWOOD et al., 1998).

Embora NAD⁺ e ATP não sejam requeridos nas três reações sequenciais, é necessário considerar as regenerações de NAD⁺ /NADH e ATP/ADP nas vias incluídas na biossíntese de P(3HB). Em condições aeróbicas, a reciclagem de NAD⁺ /NADH é obtida, principalmente, pela cadeia respiratória, que é acompanhada pela produção de vários moles ATP.mol⁻¹ NADH oxidados (SHI et al., 1997; YAMANE, 1993).

LEE et al. (1995) mostraram que as relações $NADH/NAD + e$ e $NADPH/NADP + e$ sob condições de limitação de nitrogênio foram superiores àsquelas sob condições suficientes de nitrogênio. Isso pode ser explicado pela análise da via metabólica de *Ralstonia eutropha* na figura 3.7. Um fluxo aproximadamente constante para o ciclo dos ácidos tricarboxílicos e o bloqueio na via biossintética de aminoácidos, especialmente a reação de α -cetoglutarato a glutamato que assimila o íon amônio no interior da célula, resultando em maior produção de NADPH. A maior concentração de NADPH acelera a biossintese de P(3HB) uma vez que P(3HB) pode fornecer uma diminuição do excesso de equivalentes redutores.

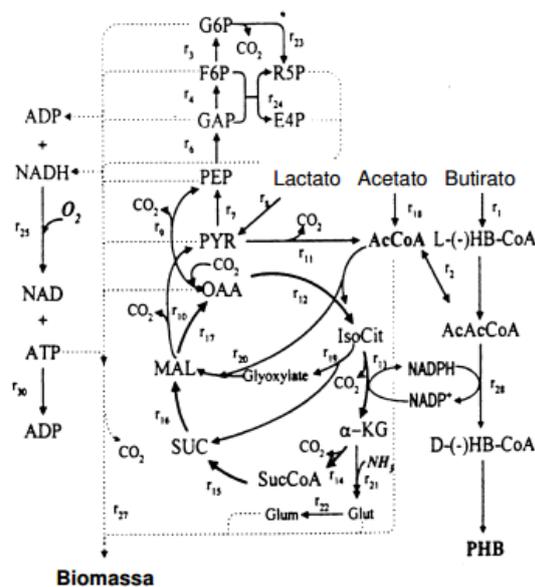


Figura 3.6: Via metabólica de *R. eutropha* a partir de diferentes substratos

Segundo KESSLER e WITHOLT (2001), a regulação do metabolismo de PHA pode ocorrer de formas diferentes:

- por ativação da expressão do cluster *phaCAB* devido ao sinal específico do ambiente, tal como limitação de nutriente;
- por ativação das enzimas para síntese de PHA por componentes específicos da célula ou intermediários metabólicos;
- por inibição de enzimas metabólicas das vias competitivas e aumento de intermediários requeridos para a síntese de PHA;
- por combinação dos fatores anteriores. A regulação da biossintese de PHA tem sido estudada em detalhes em diferentes bactérias.

A síntese de PHA em *Ralstonia eutropha* é promovida quando o crescimento celular é restringido pela limitação ou carência de N, P ou O₂. OEDING e SCHLEGEL (1973), mostraram que acetil-CoA é o metabólito regulador chave neste organismo, uma vez que esse pode participar do ciclo dos ácidos tricarbóxicos (TCA) ou pode servir como um substrato para biossíntese de PHA. Estes autores mostraram também que a razão NAD(P)H/NAD(P)⁺ é importante na regulação metabólica da biossíntese de PHA. Quando a razão NAD(P)H/NAD(P)⁺ aumenta, sob limitação de nitrogênio, as enzimas citrato sintase e isocitrato desidrogenase são inibidas por NADH. Dessa forma, o fluxo de acetil-CoA dentro do ciclo TCA é diminuído e mais acetil-CoA é convertido a acetoacetil-CoA pela β-cetotiolase. Quando a concentração de nitrogênio é suficiente, a concentração de CoA, que é liberada como acetilCoA dentro do TCA, é alta. A β-cetotiolase é inibida pela alta concentração de CoA, e, subsequentemente, a biossíntese de PHA é inibida.

SENIOR e DAWES (1971) propuseram que a síntese de P(3HB) não funciona apenas como reserva de carbono e energia, mas também para a diminuição do poder redutor, podendo ser considerado como regulador do poder de óxido-redução da célula. DAWES e SENIOR (1973) observaram que a síntese de P(3HB) foi acompanhada por um pronunciado aumento no poder redutor da cultura com concomitante queda nas taxas de utilização de oxigênio e evolução do gás carbônico concluindo, com isto que, durante a limitação de oxigênio, as células ajustam-se ao novo meio pela reoxidação do poder redutor, através da síntese de P(3HB).

3.3.2 – Microrganismos produtores de PHAs

Os microrganismos capazes de acumular PHAs são geralmente as bactérias Gram-positivas e Gram-negativas (BYROM, 1987). Os microrganismos produtores de PHAs são divididos em dois grupos. O primeiro grupo requer a limitação de um dos nutrientes para a produção de PHAs, ao qual se tem como representantes, entre outros, *Ralstonia eutropha* e *Pseudomonas oleovorans*. O segundo grupo acumula PHAs já durante a fase de crescimento, sendo que a este grupo são pertencentes *Escherichia coli* e *Alcaligenes latus* (LEE, 1996b).

3.3.2.1 – Produtores Naturais

Outros gêneros bacterianos que apresentam ocorrência de P(3HB) são: *Acromonas*, *Actinomycetes*, *Azospirillum*, *Bacillus*, *Beijerinckia*, *Burkholderia*, *Chlorogloea*, *Chromatium*,

Derxia, Ferrobacillus, Hyphomicrobium, Lampropaedia, Methylobacterium, Micrococcus, Nocardia, Rhizobium, Rhodopseudomonas, Rhodospirillum, Sphaerotilus, Spirillum, Streptomyces, Vibrio e Zoogloea (BYROM, 1987).

3.3.2.2 – Ralstonia

R. eutropha é uma das bactérias produtoras com maior potencial para produção desses biopolímeros devido ao alto conteúdo de polímero acumulado em suas células (DU et al., 2001a).

3.3.2.3 – E. Coli

E. coli recombinante é capaz de acumular grandes quantidades de polímero, representando mais de 80% da massa celular seca (FIDLER; DENNIS, 1992; LEE, 1997). Além disso, *E. coli* pode utilizar várias fontes de carbono, incluindo sacarose, lactose e xilose, o que permite a produção de P(3HB) a partir de matéria-prima de baixo custo, tais como melação, soro de leite e hemicelulose hidrolisada.

A disponibilidade de um grande número de genes biossintéticos de PHA facilita a construção de organismos recombinantes para a produção de P(3HB). Embora *R. eutropha* seja um excelente produtor de P(3HB), esta bactéria tem certas limitações que restringem sua utilização para a produção comercial de P(3HB). Por exemplo, cresce lentamente e é de difícil lise. Além disso, não é bem caracterizada geneticamente, o que não favorece sua manipulação adicional para melhorar seu desempenho industrial. (FIDLER; DENNIS, 1992; LEE, 1997).

A produção de P(3HB) com sistemas recombinantes pode ser capaz de superar estas obstruções. *E. coli* recombinante pode ser potencialmente usada para dirigir-se a estes problemas, desde que é geneticamente bem caracterizada. A produção de P(3HB) em *E. coli* deve ser projetada porque este organismo não sintetiza naturalmente grânulos de P(3HB) (FIDLER; DENNIS, 1992; LEE, 1997).

Desde que os primeiros genes do *phb* foram expressos em *E. coli*, uma variedade de outros polímeros, tais como P(3HB-3HV), P(3HB-4HB), P(4HB), e P(3HO-3HH) têm sido sintetizados por *E. coli*, seguindo as técnicas de DNA recombinante (MADISON; HUISMAN, 1999).

3.3.2.4 – Insetos

O gene *phaC* de *R. eutropha* foi expresso pela primeira vez em insetos na espécie *Trichoplusia ni*, por um sistema de infecção bacterioplasmidária. A expressão foi tida como um sucesso, uma vez que após 60h, 50% do total de proteína era P(3HB) polimerase. Em contraste a outros sistemas recombinantes, a expressão do gene *phaC* em insetos permite uma rápida purificação da forma solúvel da P(3HB) polimerase (WILLIAMS et al., 1996).

3.3.2.5 – Plantas

Relatou-se o uso da planta *Arabidopsis thaliana* ancorando genes de biossíntese de PHA de *R. eutropha*. PORIER et al. (1992) obtiveram sucesso na expressão dos genes relacionados com a aceto-acetil-Coa redutase e PHA sintase no citoplasma de *A. thaliana*. Este experimento resultou na síntese de P(3HB) no citoplasma, núcleo e vacúolos de todo o tecido da planta, mas em pequenas quantidades e à custa de um crescimento retardado da planta. Em compensação, quando os três genes relacionados à síntese de PHA de *R. eutropha* foram expressos nos cloroplastos de *A. thaliana*, a planta transgênica exibiu um crescimento normal e teve um conteúdo de P(3HB) de aproximadamente 14% de sua massa celular seca (STEINBÜCHEL; FÜCHTENBUSCH, 1998).

3.3.3 – Polímeros de amido

O amido está disponível em abundância na natureza; o único outro componente orgânico que ocorre naturalmente em quantidade maior é a celulose. É encontrado em todas as formas de vegetais de folhas verdes, seja nas suas raízes, caules, sementes ou frutas. O amido serve à planta como alimento, proporcionando-lhe energia em épocas de dormência e germinação, tendo papel semelhante no ser humano, nos animais e, até mesmo, em outros organismos e formas de vida.

O homem utiliza o amido de muitas outras formas, além de sua finalidade inicial de fonte de energia biológica. Praticamente todos os setores industriais utilizam o amido ou seus derivados. Na indústria em geral, mas principalmente na alimentícia, o amido é utilizado para alterar ou controlar diversas características, como textura, aparência, umidade, consistência e estabilidade no shelf life.

Pode também ser usado para ligar ou desintegrar; expandir ou adensar; clarear ou tornar opaco; reter umidade ou inibi-la; produzir textura curta ou fibrosa; textura lisa ou polposa; coberturas leves ou crocantes. Também serve tanto para estabilizar emulsões quanto para formar filmes resistentes ao óleo.

O amido é sintetizado em estruturas vegetais denominadas plastídeos cromoplastos das folhas e amiloplastos de órgãos de reserva, a partir da polimerização da glicose, resultante da fotossíntese, conforme ilustra a equação representada na Figura 3.8

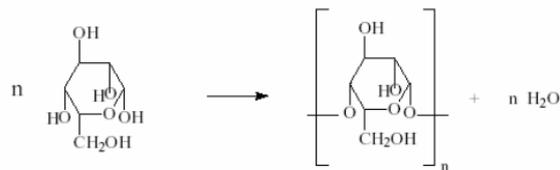


Figura 3.7: Polimerização da glicose devido à fotossíntese (FENIMAN, 2004)

3.3.3.1 – Composição

O amido é um polissacarídeo composto de amilose e amilopectina (Figura 3.9) e a proporção entre essas moléculas e sua organização dentro do grânulo estão diretamente relacionadas com a funcionalidade do amido (CEREDA et al., 2002; PERONI, 2003).

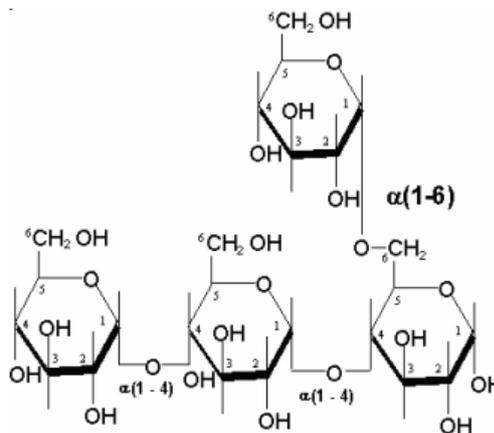


Figura 3.8: Estrutura do Amido (FENIMAN, 2004)

3.3.3.2 - Amilose

A amilose é uma molécula essencialmente linear formada por ligações D-glicose α(1-4) (Figura 3.9), com apenas algumas ramificações (BULÈON et al., 1998), cerca de 2 a 8 pontos

por molécula. Seu peso molecular é de 1×10^5 a 2×10^6 g/mol e seu comprimento pode variar de 4 a 100 unidades de glicose. (JAYAKODY, 2001). Representa em média 15 a 30% do amido (SRICHWONG et al., 2005a) e esse conteúdo varia de acordo com a fonte botânica, maturidade fisiológica e condições de solo e clima (CEREDA et al., 2002). HUANG (2006) cita que o amido de leguminosas é caracterizado por possuir uma elevada quantidade de amilose em relação aos cereais.

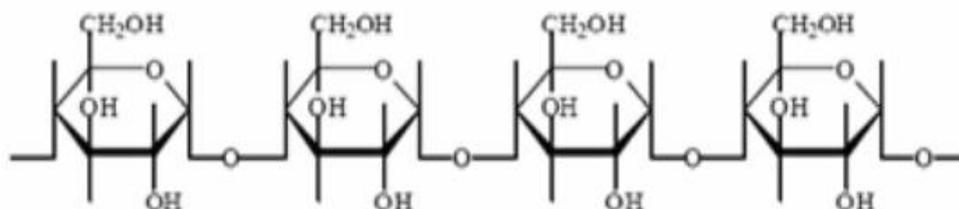


Figura 3.9: Estrutura da Amilose (FENIMAN, 2004)

A molécula geralmente se apresenta em uma conformação helicoidal e devido à disposição das unidades de glicose tem um interior hidrofóbico (LACERDA, 2006), dentro do qual podem se acomodar átomos de iodo formando um composto de cor azul intensa. A sua configuração e natureza linear permitem ainda algumas propriedades únicas, como a capacidade de formar filmes e complexos com álcoois, lipídeos e ácidos (WHISTLER e DANIEL, 1984).

Alguns lipídeos se ligam à hélice de amilose nas regiões hidrofóbicas, estabilizados por ligações de van der Waals. A parte alifática dos lipídeos fica dentro da hélice de amilose, enquanto as terminações polares ficam na parte de fora. Monoacil lipídeos, por exemplo, podem induzir a formação de complexos durante a gelatinização, dificultando a hidratação dos grânulos e influenciando seu inchamento, a lixiviação da amilose e a gelatinização (BULÉON et al., 1998; JAYAKODY, 2001).

3.3.3.3 – Amilopectina

A amilopectina é formada por moléculas de D-glicose em ligações $\alpha(1 \rightarrow 4)$, porém, diferentemente da amilose, é bastante ramificada devido a unidades de glicose em ligações $\alpha(1 \rightarrow 6)$ (Figura 3.10). A proporção entre amilose e amilopectina é variável e depende da origem botânica do amido. É considerada uma das maiores biomoléculas encontradas na natureza, com peso molecular podendo chegar a mais de 109 Daltons. Esta molécula apresenta em média 70 a 85% do grânulo.

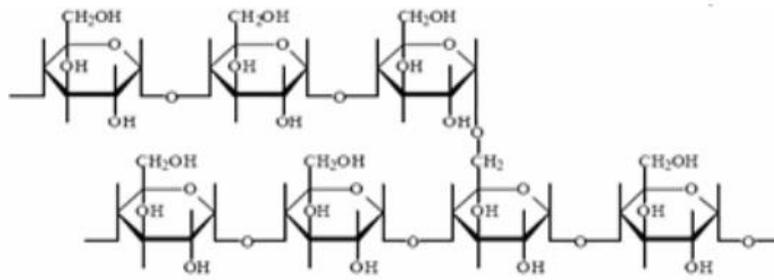


Figura 3.11: Estrutura da amilopectina (FENIMAN, 2004)

As cadeias externas da amilopectina se organizam na forma de dupla hélice e algumas formam estruturas cristalinas (SRICHUWONG et al., 2005 a). A dupla hélice não possui uma cavidade central, assim como acontece na conformação da amilose, devido à presença das ramificações no interior. Com isso, a habilidade de formar complexos com outras moléculas é muito menor na amilopectina (BULÉON et al., 1998).

A molécula de amilopectina é constituída por uma cadeia principal “C” que contém um terminal redutor da molécula e numerosas cadeias ramificadas “A” e “B”. As cadeias “A” são mais externas, não ramificadas e são conectadas as cadeias “B” ou “C”, porém não se ligam a outras; e as cadeias “B” são mais internas e ramificadas, podendo se ligar a outras do tipo “A” ou “B” (Figura 3.11) (BULÉON et al., 1998).

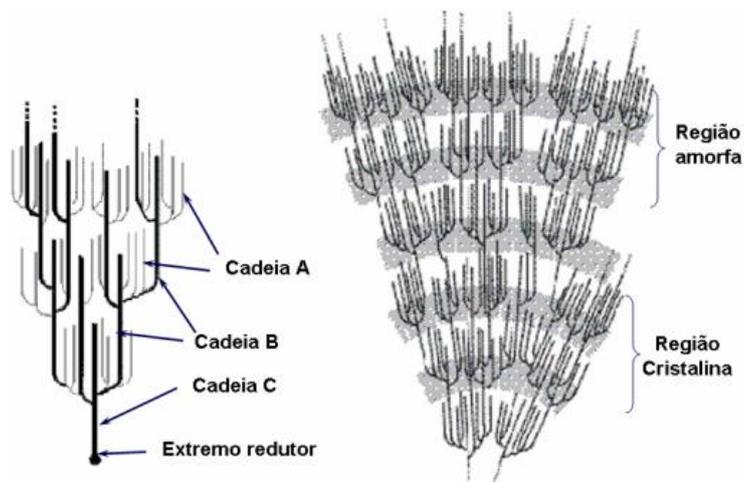


Figura 3.11: Estrutura ramificada da amilopectina (BULÉON *et al.*, 1998)

3.3.4 – Estrutura do grânulo

3.3.4.1 – Forma e tamanho

A amilose e a amilopectina não existem livres na natureza, mas como agregados semi-cristalinos organizados de amido. O tamanho, a forma e a estrutura desses grânulos variam, substancialmente, entre as fontes botânicas (Figura 3.13). Os diâmetros dos grânulos geralmente variam de menos de 1 μ m a mais do que 100 μ m, e os formatos podem ser regulares (por exemplo: esférico, ovóide ou angular) ou bastante irregulares. Os grânulos de trigo, cevada, e de centeio exibem duas distribuições diferentes de tamanho de grânulos e formas (THOMAS e ATWELL, 1999).

O amido de gengibre apresenta grânulos de tamanho médio na faixa de 21,1 a 24,4 μ m (REYES et al., 1982).

BERMUDEZ (1997) encontrou para o grânulo de mandioca-salsa as formas elipsoides e truncadas e diâmetro médio de 8-10 μ m e para os de batata-doce a forma esférica e diâmetro médio variando de 10-15 μ m. HOOVER (2001) encontrou para a batata doce grânulos de formatos poligonal, oval e redondo, com uma faixa de diâmetro de 2-42 μ m, variável com a variedade e a idade da planta.

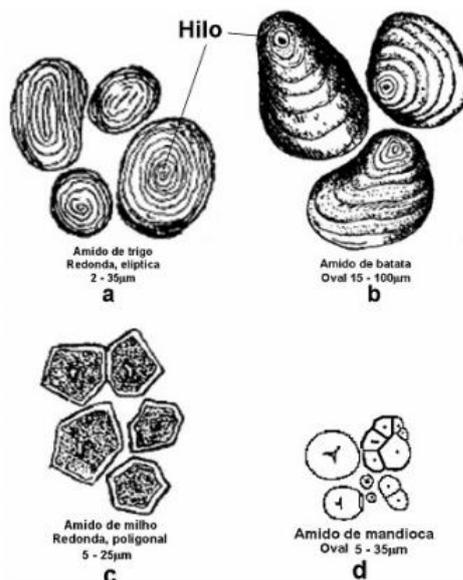


Figura 3.12: Representação esquemática do grânulo de amido de: (a) Trigo, (b) Batata, (c) milho, (d) mandioca (HOOVER, 2001)

3.3.4.2 – Estrutura Granular

O grânulo do amido é birrefringente, e sob a luz polarizada, apresenta uma típica cruz de malta, que pode ser cêntrica ou excêntrica. Entretanto, a birrefringência não implica necessariamente em uma forma cristalina e sim num alto grau de organização molecular dos grânulos (ZOBEL, 1988 c).

De acordo com GALLANT et al. (1997), os grânulos de amido são estruturas semicristalinas (Figura 3.13) compostas de macromoléculas arranjadas na direção radial, as macromoléculas formam pontes de hidrogênio por estarem associadas paralelamente o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas ou micelas.

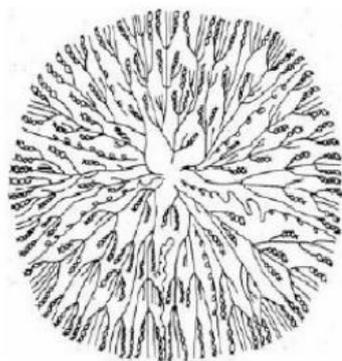


Figura 3.13: Representação esquemática do grânulo de amido (FRENCH, 1984)

Os grânulos de amido são compostos por camadas diversas que se superpõem ao redor de um núcleo chamado hilo, que pode estar no centro do grânulo ou deslocado lateralmente (VAN der BURGT et al., 2000).

De acordo com SCHOCH e MAYWALD (1956) a posição do hilo é usada como informação para a identificação do material vegetal de origem. De acordo com BILIADERIS (1991), são as áreas cristalinas do amido que mantêm a estrutura do grânulo, controlam o seu comportamento na presença de água e os tornam mais ou menos resistentes aos ataques químicos ou enzimáticos.

A fase gel ou zona amorfa dos grânulos é a região que é menos densa, mais suscetível aos ataques enzimáticos e absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. Segundo esse autor não existe uma demarcação forte entre as regiões cristalina e amorfa. Há evidências da existência de uma estrutura supramolecular onde as fases amorfa e cristalina são independentes (Figura 3.14)

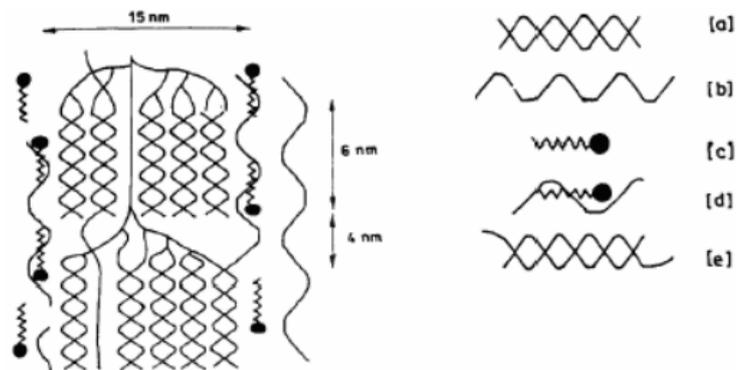


Figura 3.14: Modelo de um cristal de amido demonstrando os principais arranjos entre a amilose, a amilopectina e os ácidos graxos. a) hélice amilopectina; b) amilose livre; c) lípido livre; d) amilose em hélice; e) hélice híbrida de amilose/amilopectina (FRENCH, 1984).

IMBERTY et al. (1991) propuseram modelo para a amilopectina, onde essa macromolécula é composta por cadeias curtas e ramificadas que formam organizações locais e isso é compatível ao modelo de “clusters” (Figura 3.13) proposto por ROBIN et al. (1974)

O grânulo de amido como mostrado na Figura 3.14, é formado por zonas alternadas, cristalinas e amorfas, sendo que a parte amorfa corresponde a 20 Å de espessura e a parte cristalina a 50 Å. A espessura do anel de crescimento (1200-400 Å) equivale ao comprimento da molécula de amilopectina (FRENCH, 1984)

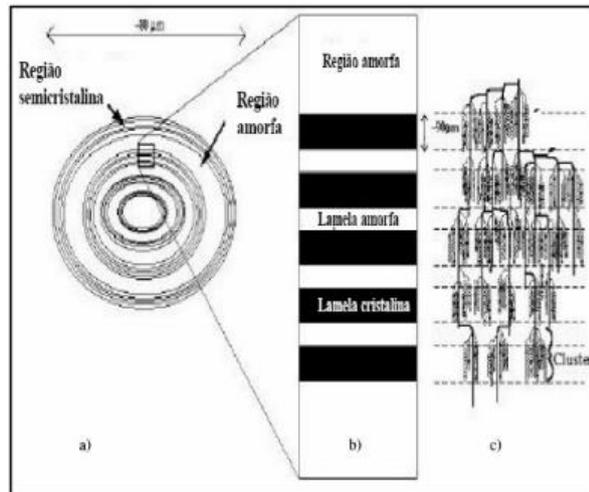


Figura 3.15: Diferentes níveis de organização dos grânulos de amido: a) esquema do grânulo de amido inteiro; b) camadas semi-cristalinas constituídas do empilhamento de lamelas amorfas e cristalinas; c) correspondência entre o modelo bioquímico das lamelas cristalinas e amorfas (ROBIN et al., 1974)

3.3.5 – Padrão de cristalinidade

Quando os raios X interagem com um material cristalino eles geram um padrão de difração, sendo que cada substância têm o seu padrão, que é único e representa a sua identidade. Quanto maior o número de cristais em um plano de uma estrutura, mais intensos, pontiagudos e estreitos serão os picos na difração de raios X. As partes amorfas geram picos mais largos e menores (THERMO ARL, 1999 e NETO, 2003).

A radiação pode ser modelada e calculada considerando a sua reflexão pelos diferentes planos através da lei de Bragg (Equação 1).

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

Onde:

n – ordem de difração

λ – comprimento de onda da radiação incidente

d – correspondente ao espaço interplanar do cristal

θ – ângulo de difração

O valor “d” representa a distância entre planos adjacentes e paralelos da estrutura do polímero, contendo moléculas com a mesma orientação. Os cristais refletem a radiação de forma peculiar para cada valor de “d” (Figura 11).

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais de maneira similar a compostos inorgânicos e minerais. Para que um polímero cristalize, é necessário que ele apresente certas características moleculares, como alto nível de organização das unidades repetitivas (monômeros), tanto do ponto de vista de composição quanto de estereoquímica. As regiões cristalinas do polímero agem como reforçadoras da estrutura, porém um excesso de cristalinidade pode resultar em fragilidade (NETO, 2003).

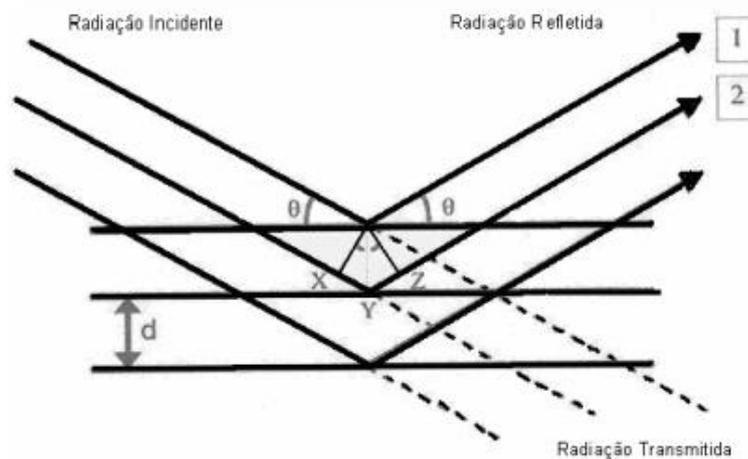


Figura 3.16: Esquema mostrando a forma com que as radiações incidem sobre as moléculas e são refletidas pelos cristais (NETO, 2003).

Os grânulos de amido, devido à sua cristalinidade, revelam na análise de difração em raios-X diferentes formas de empacotamento das duplas hélices de amilopectina, chamados cristais dos tipos A, B ou C (Figura 12) (JACOBS e DELCOUR, 1998).

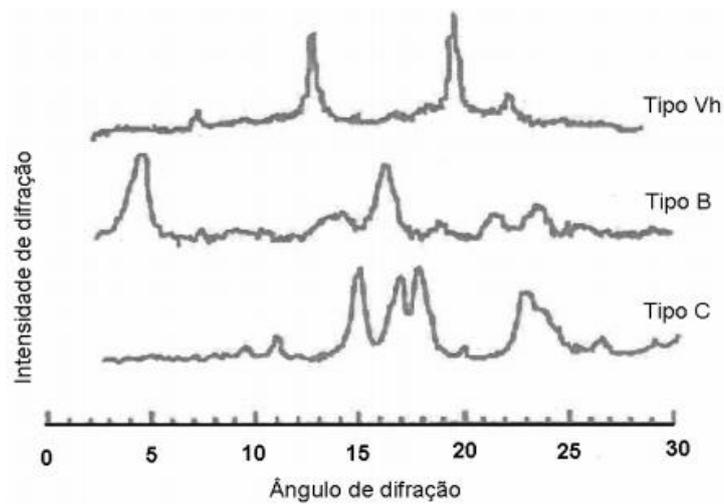


Figura 3.17: Representação dos padrões de cristalinidade dos grânulos de amido (JA-YAKODY, 2001)

O tipo A consiste de duplas hélices formadas por amilose e amilopectina compactadas, dispostas em arranjo monocíclico e é comum em cereais; o tipo B possui uma estrutura aberta e altamente hidratada com duplas hélices dispostas em arranjo hexagonal e é encontrado em amidos de tubérculos, variedades com alto teor de amilose e amidos retrogradados, o tipo C corresponde a uma forma polimórfica, podendo ser considerada como uma mistura dos tipos A e B. (PERONI, 2003; SAJILATA, SINGHAL e KULKARNI, 2006). Ainda pode haver um tipo V, quando o amido é recristalizado na presença de ácido graxo ou de álcool de cadeia longa. O padrão V é atribuído a um amido complexo, no qual as cadeias de resíduos de glicose formam uma hélice com o exterior hidrofílico e um centro hidrofóbico, contendo uma molécula apolar como um lipídeo. Este tipo de estrutura é semelhante ao complexo iodo-amido (THOMAS e ATWELL, 1999).

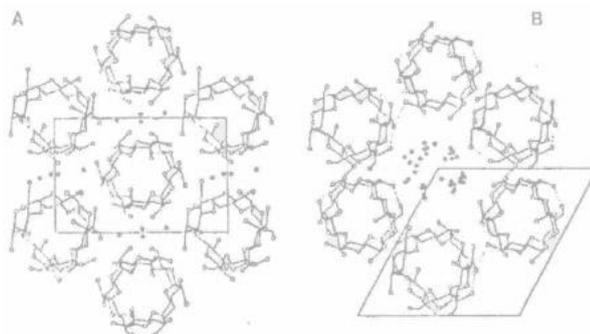


Figura 3.18: Empacotamento cristalino das hélices duplas no tipo A e no tipo B e projeção da estrutura no plano (WU e SARCO, 1978b).

WU e SARKO (1978b) propuseram cristais tipo A e B (Figura 3.20), baseadas em hélices duplas, de fios paralelos voltados para o lado direito, com duas unidades glucosídicas por volta. Na unidade celular estas duplas hélices encontram-se empacotadas. A mesma conformação de duplas hélices de fios paralelos é encontrada nos polimorfos A e B. Entretanto, estes diferem no empacotamento cristalino das hélices e no teor de água. O amido tipo A apresenta uma unidade celular ortorrômbica, com 8 moléculas de água e a amilose B uma unidade celular hexagonal, com 36 moléculas de água ocupando um canal central. A estrutura C é simplesmente uma mistura das unidades celulares A e B e é, portanto, intermediária entre as formas A e B na densidade de empacotamento.

A cristalinidade exerce importante função na estrutura do grânulo e em suas características físico-químicas, como a susceptibilidade a enzimas e a insolubilidade em água fria (TANG, MITSUNAGA e KAWAMURA, 2006). O polimorfismo dos padrões de amido é influenciado por condições ambientais, tamanho das cadeias de glicose, concentração de amido na solução, presença de outros solventes e moléculas orgânicas (JAYAKODY, 2001).

De acordo com SRICHUWONG et al. (2005 a), o grau de cristalinidade para amidos tipo “A” (31 a 37,1%) é maior do que para o “B” (27,2 a 29,8%) e C (27,8%). O tipo “A” é mais densamente empacotado em estruturas de hélices e também contém maior proporção de cadeias menores ramificadas e um maior número de cadeias por “cluster”.

Segundo ROSENTHAL et al. (1973) os amidos com padrão de difração de raios-X tipo B são os mais rapidamente atacados pelas enzimas, o que segundo os autores, sugere heterogeneidade dentro do grânulo com regiões resistentes separadas por áreas mais abertas e acessíveis. Isso tem sido explicado através da existência de micelas cristalinas fortemente associadas que são separadas por regiões intermicelares, amorfas. Segundo os mesmos autores, os amidos que apresentam tipo A ou C são mais resistentes ao ataque enzimático, o que sugere grânulos mais homogêneos com relação à distribuição de forças internas de ligação.

Capítulo 4: Degradação de Materiais Poliméricos

O conceito de degradação pode ter muitos significados, como degradação moral, física ou diversas outras. Aqui, institui-se um conceito geral de degradação para materiais poliméricos. Assume-se que a degradação seja um processo relacionado ao encerramento da vida útil do polímero. A degradação pode ser indesejada ou desejada, dependendo exclusivamente do

local onde ocorre. Uma degradação é indesejada quando ocorre em um polímero em serviço, isso é, um polímero que se encontra em aplicação, como pode ser o caso de uma placa de polipropileno exposta aos raios ultravioletas. [DE PAOLI, 2002]

Marco A. de Paoli, define degradação como sendo *uma reação química que altere a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto*. Como “qualidade de interesse”, entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a dureza, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica e etc. Assim, a degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra – isso é, resultantes do interior da molécula, ou inter – resultante de ações exteriores a mesma. O processo pode envolver despolimerização, oxidação, reticulação ou cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso. [DE PAOLI, 2002]

Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, entre elas temos as seguintes estratégias:

1 - Pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização.

2 - Pelo processo de iniciação destas reações: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou stress-cracking.

Esta divisão visa uma melhor compreensão do processo global de degradação de polímeros e suas causas, de modo a entendê-lo e fornecer subsídios para a escolha da forma de estabilização de um determinado material em uma aplicação específica. Vendo por outro ângulo, qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, a seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A geração destas espécies, ou seja, a iniciação, pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, etc. Todas estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma

ou mais ligações químicas. Alguns exemplos das faixas de energias das ligações químicas mais comuns em polímeros comerciais são mostrados na tabela 4.1 [DE PAOLI, 2002]

Ligação	Energia / kJ mol ⁻¹
C-C	347
C-Cl	340
C-F	486
C-H*	431
C-O	358
O-CO	460
C=O(cetona)	745

Tabela 4.1: Energia de ligação de diferentes interações químicas

Muitos fatores podem ser responsáveis pela redução da energia das ligações na cadeia do polímero. Estes podem ser: presença de co-mônômeros, ramificações na cadeia polimérica, presença de outros polímeros (blendas), taticidade ou estereoregularidade, morfologia e grau de cristalinidade (a degradação pode se iniciar na fase amorfa), difusividade de gases e aditivos, tensões mecânicas (aplicadas durante o uso ou residuais causadas pela forma de processamento), presença de contaminantes, etc. A tendência à degradação dependerá também das condições específicas de uso de cada artefato polimérico. Em cadeias poliméricas, os átomos de carbono estão, de um modo geral, ligados a outros dois átomos de carbono por ligações covalentes C-C, a não ser na extremidade das cadeias. Estes átomos de carbono são chamados de “carbonos secundários”. Quando o átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono ele é chamado de “carbono terciário”. A energia da ligação C-H varia na seguinte ordem: primário 425, secundário 411 e terciário 404 kJ mol⁻¹, respectivamente, como pode ser visto na figura 4.1. Portanto a presença de átomos de carbono terciário implica na existência de ligações C-H que podem ser rompidas mais facilmente que as ligações C-H de carbonos primários ou secundários. [DE PAOLI, 2002]

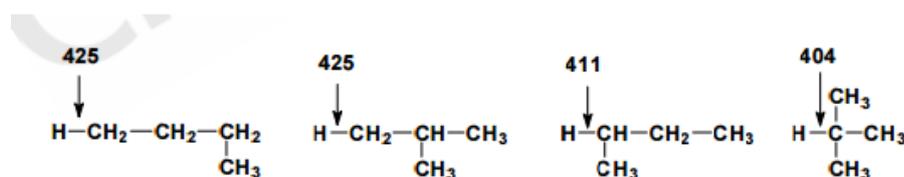


Figura 4.1: Energia de ligação da ligação H-C (kJ/mol) em função do tipo de carbono

4.1 – Cisão com quebra de cadeia

A cisão de uma cadeia polimérica ocorrerá quando a energia oferecida à molécula for superior à sua energia de ligação. Diversas fontes podem fornecer essa energia: luz (fotólise), radiação gama, calor ou cisalhamento, que implica em um rompimento mecânico de ligações. [DE PAOLI, 2002]

A **fotólise** (foto + lisis) rompimento de ligação química por reação fotoquímica causada por absorção de luz de energia correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado. [DE PAOLI, 2002]

A **radiólise** (radio + lisis) ocorre por rompimento de ligações químicas com radiação de alta energia. Não é específica e ocorre de forma totalmente aleatória. [DE PAOLI, 2002]

A **termólise** (termo + lisis) consiste no rompimento de ligação química por efeito térmico. A energia da ligação dependerá, por exemplo, do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da estereoregularidade, da existência ou não de defeitos originados da polimerização, etc. Depende também da forma como esta energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente. [DE PAOLI, 2002]

A cisão mecânica de ligações químicas pode ocorrer em polímeros, quando estes são submetidos a um esforço de cisalhamento. Poderia ser chamada de **mecanólise** ou **triboquímica**. No caso de poliolefinas, que são obtidas por processos de polimerização por reações de adição, a quebra de ligação química na cadeia principal corresponderá à quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica. Para os polímeros obtidos por reações de condensação (poliamidas, poliésteres ou policarbonato) a cisão na cadeia principal também pode ocorrer por estes processos, mas o efeito causador principal poderá ser a hidrólise. [DE PAOLI, 2002]

A **hidrólise** (hidro + lisis) consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxila a cada um dos grupos remanescentes. Pode ser causada por enzimas (hidrolases) ou por processo químico comum. A reação de hidrólise é acelerada em meio ácido ou básico. Por exemplo, a celulose sofre cisão hidrolítica da ligação éster em presença de ácidos fortes ou na presença de celulase

(enzima que atua especificamente na hidrólise de celulose). Poliamidas ou poliésteres sofrem hidrólise na presença de ácido, base ou alta temperatura. A hidrólise também pode ser vista como um tipo específico de ataque químico. [DE PAOLI, 2002]

Dependendo da forma como a degradação se inicia, a cisão das ligações C-C pode ser homolítica ou heterolítica. A cisão homolítica corresponde à quebra da ligação covalente com um elétron permanecendo ligado a cada fragmento, formando dois radicais livres. Na cisão heterolítica o par de elétrons fica ligado a um dos fragmentos (este terá carga negativa por ter excesso de elétrons e será um ânion) e o outro fragmento ficará deficiente de elétrons (este terá carga positiva e será um cátion). O mais comumente observado é a cisão homolítica, que gera macroradicais alquila. A cisão heterolítica ocorre em algumas situações onde o material polimérico está exposto a energias muito superiores à energia de ligação e se produzem íons (cátions e ânions) e íons radicais. Esse tipo de reação ocorre na radiólise por exemplo. [SARON, 2008]

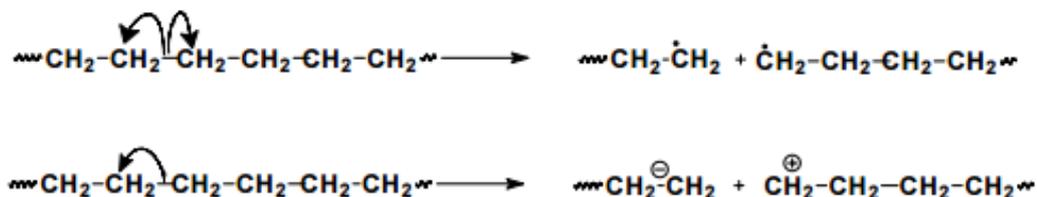


Figura 4.2: Cisão da ligação C-C: Homolítica e heterolítica. As flechas representam, de forma ilustrativa, a transferência de elétrons.

Tomando-se como base uma poliolefina, poderemos ter dois tipos de rompimento homolítico de ligação química C-C, na cadeia principal ou com grupos laterais, Figura 4.2. Quando a ligação C-C da cadeia principal se rompe são formados dois macroradicais alquila, que poderão se recombinar ou se difundir na massa polimérica, dependendo da temperatura a que o material está submetido, do seu estado físico e da morfologia (i.e. do grau de cristalinidade). [SARON, 2008][DE PAOLI, 2002]

Neste caso haverá uma redução acentuada da massa molar média do polímero. No caso do rompimento de uma ligação C-C com uma cadeia lateral (ramificação ou enxertia) ou um substituinte, se formará um macroradical alquila localizado em um carbono secundário. Este macroradical corresponderá ao remanescente da macromolécula original. Também se formará

um radical de baixa massa molar que se difundirá na massa polimérica com maior facilidade. Neste caso a recombinação dos radicais dificilmente ocorrerá e a propagação da reação é favorecida. [SARON, 2008]

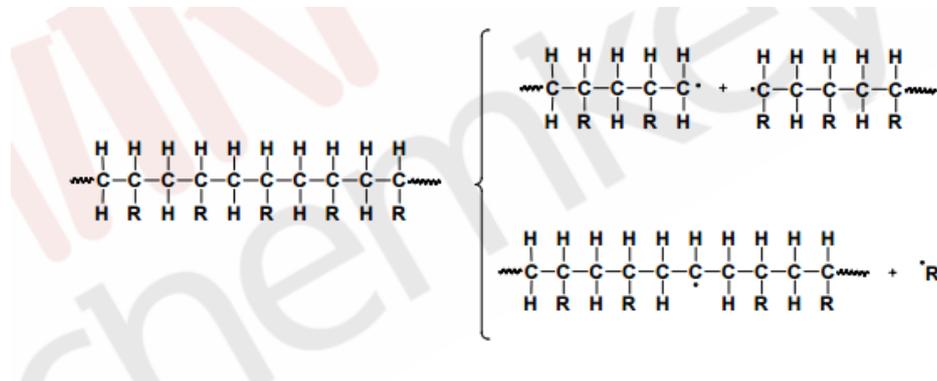


Figura 4.3: Representação esquemática das reações de cisão de ligação C–C na cadeia principal e em grupos laterais

Como discutido anteriormente, a presença de átomos de carbono terciários na cadeia polimérica implica na existência de ligações C-H com energia de ligação mais baixa do que nos átomos de carbono secundários. Esses átomos de carbono terciários vão ocorrer nos pontos onde há ramificação da cadeia ou substituintes, como no caso do polietileno de baixa densidade e do polipropileno. A ordem de estabilidade segue a seguinte seqüência: polietileno de alta densidade > polietileno linear de baixa densidade > polietileno de baixa densidade > polipropileno. Nestes casos ocorrerá a cisão da ligação C-H, como exemplificado na Figura 4.4 [SARON, 2008]



Figura 4.4: Mecanismo de quebra homolítica da ligação C–H em polipropileno.

4.2 – Degradação sem cisão de cadeia

Neste tipo de reação de degradação ocorre o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), seguida da quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C. Essa reação também pode ser chamada de reação de eliminação.

Dessa forma, não se observa uma redução da massa molar média do polímero, mas uma mudança acentuada em suas propriedades químicas e físicas. A reação é auto-catalítica e se propaga formando uma sequência de ligações duplas conjugadas. O efeito macroscópico mais evidente é a formação de cor. [SARON, 2008]

A ligação dupla C=C isolada não absorve luz na região do visível, mas a propagação desta reação de degradação provocará a formação gradual de sequências de ligações duplas conjugadas. A energia desta transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ vai se deslocando para valores menores (ou seja, comprimentos de onda maiores) à medida que o número de ligações duplas conjugadas aumenta.⁷ A partir de 4 ligações C=C conjugadas a absorção já ocorre na região do ultravioleta e acima de oito na região do visível, causando a mudança de uma cor amarelada para o vermelho. [DE PAOLI, 2002]

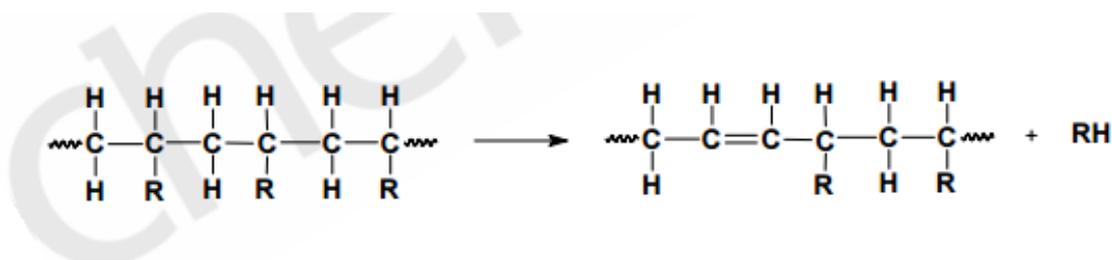


Figura 4.5: Mecanismo de degradação sem o rompimento da ligação C-C na cadeia principal

Este tipo de mecanismo ocorre com o poli(cloreto de vinila), PVC, que adquire uma coloração avermelhada em função do tempo de degradação. Por exemplo, se uma edificação usa tubos de PVC sem pintar em calhas verticais externas e não embutidas nas paredes, observaremos a formação de uma coloração avermelhada do lado virado para o norte (no hemisfério Sul), de onde vem a maior incidência de luz solar. Assim os tubos de PVC envelhecidos também podem servir como “bússola” pois o lado avermelhado indicará o norte geográfico. No caso específico do PVC, a degradação ocorre com a liberação de HCl, que catalisa o processo de degradação. A presença de diversos tipos de defeitos de polimerização na cadeia do PVC gera posições com ligações C-Cl mais fracas do que as ligações usuais ao longo da cadeia. Isso ocorre devido à existência de grupos em sua vizinhança diferentes daqueles esperados para uma polimerização regular cabeça-cauda, insaturações terminais ou no meio da cadeia e produtos de oxidação resultantes de contaminação do reator com oxigênio. [SARON, 2008]

A quebra homolítica das ligações C-Cl gera radicais cloro que poderão abstrair hidrogênio de uma outra posição da mesma cadeia polimérica ou de outra cadeia polimérica, gerando HCl e um macroradical alquila adjacente a uma ligação C-Cl. Este macroradical vai se rearranjar liberando um novo radical cloro e formando uma ligação dupla C=C. Assim a degradação do PVC é um processo autocatalítico que libera um composto altamente tóxico e corrosivo, o ácido clorídrico. Por essa razão os equipamentos usados para processar PVC têm que ter um tratamento anticorrosivo na parte que fica em contato com o termoplástico fundido. Por esta mesma razão a hidrólise do PET pós-consumo pode ser muito acelerada na presença de muito baixa contaminação com resíduos de PVC. Por exemplo, uma garrafa de PVC em um fardo de garrafas de PET pode comprometer toda uma batelada de PET pós-consumo reprocessado por extrusão. [SARON, 2008]

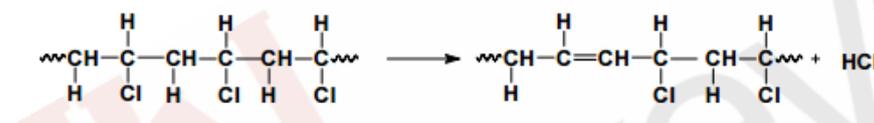


Figura 4.6: Processo geral de degradação do poli(cloreto de vinila)

4.3 – Auto-oxidação

A molécula do oxigênio é uma espécie química altamente reativa. Segundo o modelo de Orbitais Moleculares, ela possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, chamado de orbital antiligante. Desta maneira, do ponto de vista da reatividade química o oxigênio se comporta como um diradical. Tendo dois elétrons não compartilhados, podemos esperar que o oxigênio reaja espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila. [DE PAOLI, 2002]

A auto-oxidação de polímeros é um processo auto-catalítico. Como outros processos autocatalíticos, ele ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização. Obviamente só ocorre na presença de O₂. Iniciará a partir da reação de um radical alquila com o O₂, formando o primeiro radical peroxila. Como discutido nas seções anteriores, é necessário que ocorra uma cisão homolítica de uma ligação química na cadeia polimérica ou em um grupo lateral, para que se forme este primeiro macroradical alquila. O radical peroxila

poderá se formar tanto na extremidade da cadeia como no meio da macromolécula. Como ressaltado anteriormente, a presença de carbonos terciários levará a uma maior formação de radicais peroxila no meio da cadeia polimérica. [DE PAOLI, 2002]

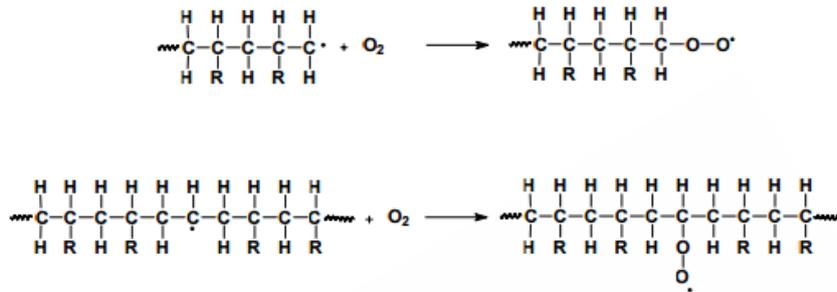


Figura 4.7: Reação de oxigênio com macroradicaís alquila.

Na etapa de propagação, o macroradical peroxila (representado por R'-O-O·) reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila. [DE PAOLI, 2002]

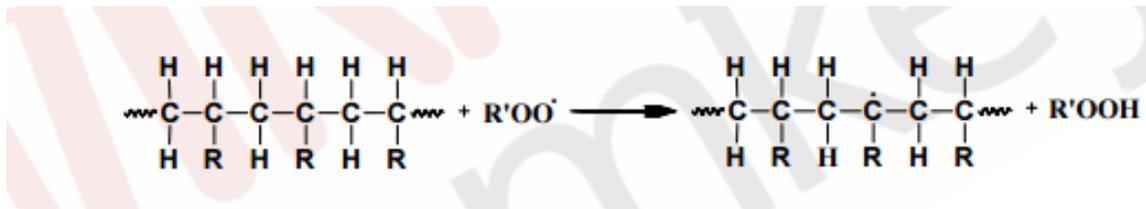


Figura 4.8: Reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macroradical alquila e um hidroperóxido. R' representa uma macromolécula.

A energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa e os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente. O rompimento dessa ligação por termólise à temperatura ambiente também é homolítica, formando dois radicais, um alcóxila e um hidroxila (R'OOH → R'O· + ·OH). O radical alcóxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com uma outra cadeia polimérica gerando água e um outro macroradical alquila. A terminação, ou interrupção do ciclo auto-catalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. Também pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molé-

cula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido. As reações são esquematizadas abaixo, onde P representa a cadeia polimérica e P• o macro radical alquílico: [SARON, 2008]

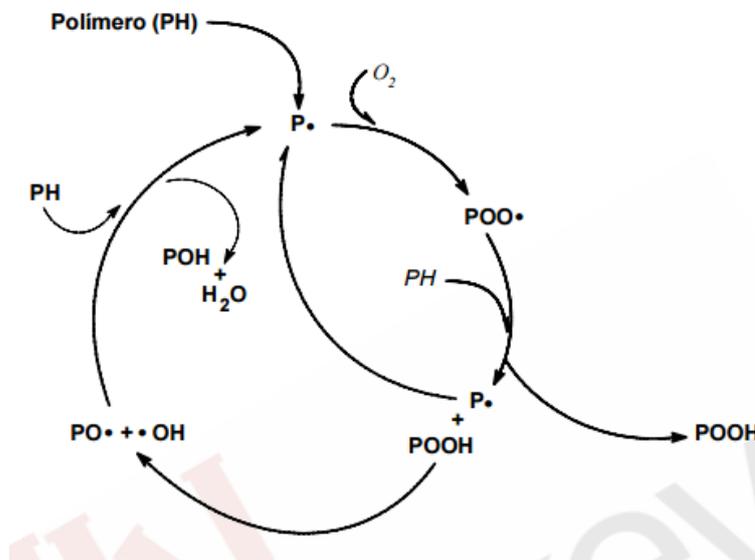


Figura 4.9: Ciclo auto-catalítico representando o processo de auto-oxidação de poliolefinas [SARON, 2008]

4.4 – Biodegradação

Uma das variedades da degradação química. Os compostos quimicamente ativos (as enzimas, na maior parte do tempo) são, nesse caso, produzidos por parte dos microrganismos. Para os polímeros contendo partes biodegradáveis inseridas em suas cadeias macromoleculares, a reação pode ser apenas parcial. Obtemos, então, uma biofragmentação onde o resultado é similar àquele obtido na fotofragmentação. A biodegradação de plásticos segundo a Japanese Biodegradable Plastic Society consiste na redução da massa molar de materiais poliméricos, por meio da ação do metabolismo dos organismos de ocorrência natural [FUKUDA, 1992].

Esses organismos podem ser as bactérias, fungos e algas, também chamados de microrganismos. A ação de microrganismos sobre os polímeros pode determinar sua degradação. Fatores como a estrutura, morfologia, efeitos da radiação, tratamentos químicos e massa molar definem a cinética de reação.

Como há maiores dificuldades para a ação dos microrganismos sobre os polímeros sintéticos, o uso de misturas de polímeros naturais com polímeros sintéticos vem crescendo, uma vez que a ação dos microrganismos sobre os polímeros de origem natural tende a ser mais eficaz [ROSA, 2003].

O primeiro estágio de degradação é a geração dos fragmentos por diferentes formas, entretanto, somente a biodegradação elimina por completo o polímero original no meio ambiente por meio da mineralização. [CARVALHO, 2005].

A dificuldade dos microrganismos de serem classificados como animais ou plantas de acordo com suas características morfológicas e constitucionais, fez com que Haeckel em 1866, criasse um terceiro reino o qual chamou de protista [VIDELA, 2003]. Os organismos pertencentes a esse reino são diferentes dos animais e dos vegetais por serem, em sua maioria, unicelulares e não possuírem uma morfologia única.

Os microrganismos (bactérias e fungos) são os principais responsáveis pelo processo de mineralização, atuando como agentes degradativos da natureza. Assim, os bioelementos (carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre) estão sujeitos a processos cíclicos e os microrganismos necessitam desses elementos para obter energia e sintetizar novas células.

Os fungos e as bactérias produzem enzimas que são responsáveis pela cisão das cadeias, para que obtenham materiais como nutrientes. As enzimas são proteínas complexas que atuam como catalisadores nos processos biológicos. E são facilmente destruídas pelo calor (temperatura acima de 70°C as destrói), por agitação intensa, por ondas ultravioleta e ultra-sonoras, por substâncias como ácidos e bases. Quanto à ação das enzimas, a substância sobre a qual vai agir, formam um composto intermediário que, posteriormente, sofre um desdobramento regenerando a enzima.

Conclusão

Os materiais poliméricos apresentam uma história de desenvolvimento muito próxima do desenvolvimento da humanidade. É perceptível que a evolução de nossa ciência, nos mais diversos setores, leva ao desenvolvimento de materiais poliméricos e evoluções em suas utilizações. Polímeros nos acompanham desde o berço da humanidade em artigos de algodão, e agora, nos dias atuais em sofisticados artigos presentes em nossos automóveis, computadores e óculos. No entanto, o consumo de materiais poliméricos tem atingido níveis altíssimos e seu acúmulo em aterros sanitários torna-se um problema, para isso, surgem os polímeros biodegradáveis, soluções alternativas para o consumo de plásticos, com desgaste acelerado, porém a preços elevados.

O uso indiscriminado de polímeros, bate de frente com um conceito que vem ganhando cada vez mais popularidade no cenário mundial: O Desenvolvimento Sustentável, um conceito de preservação dos recursos naturais para gerações futuras, colocando em cheque a tendência natural de descarte e produção massificada desses polímeros, que muitas vezes se utilizam de matérias primas advindas do petróleo, com alto grau de geração de poluentes e problemas ambientais por contaminação. A preocupação com a geração de poluentes e contaminação, nos leva ao conceito de Química Verde, uma variável do Desenvolvimento Sustentável, voltada especialmente para Indústrias Químicas, onde temos 12 passos que guiam a produção para algo menos perigoso tanto para o meio ambiente, quanto para os operadores que estão em contato com os procedimentos.

Os polímeros biodegradáveis, apresentam uma estrutura bastante diferente quando comparados com polímeros comuns, como o PP ou o PE, são cadeias compostas por componentes hidrofílicos, o que facilita o processo de degradação quando em contato com microrganismos e umidade, presentes em excesso nos aterros sanitários onde comumente são descartados os utensílios plásticos. Entre os polímeros biodegradáveis, podemos citar o PHB que apresenta muitas qualidades interessantes para uso futuro na indústria e como embalagem, degradando-se muito mais facilmente do que polímeros hidrofóbicos.

Os polímeros biodegradáveis podem ser naturais, sintéticos ou de origem microbiana, sendo os naturais e microbianos os mais comuns. Encontramos dois exemplos nos polímeros de amido e nos polialcanoatos, onde o polihidroxibutileno (PHB) se destaca por suas excelentes propriedades físicas e químicas. Apesar de se degradarem com maior facilidade, e terem, portanto, uma vida útil mais curta e serem produzidos com pouco ou nenhum uso de agentes químicos tóxicos, os polímeros biodegradáveis encontram um grande obstáculo: o preço de fabricação. Enquanto o PP é produzido a U\$1/kg, o PHB é produzido por U\$3,78/kg, isso torna seu uso muito limitado, devido aos elevados custos de fabricação. Espera-se que com o passar dos anos, ocorra um barateio dos polímeros biodegradáveis, devido a evolução nos métodos de síntese.

A degradação dos polímeros biodegradáveis ocorre de maneira semelhante as dos polímeros convencionais, à exceção da degradação microbiana, exclusiva destes por seu caráter hidrofílico. Os polímeros biodegradáveis, como o nome sugere, tem uma facilidade muito maior de sofrer as reações de degradação e de criar situações onde a degradação possa ocorrer com facilidade, sendo assim, uma solução para o acúmulo de lixo nas grandes capitais.

Conclui-se, portanto, que mesmo com as diversas vantagens apresentadas, os materiais poliméricos biodegradáveis ainda encontram um pequeno espaço no mercado, por conta de seu preço elevado de fabricação e de características intrínsecas, como a higroscopia pelos grupos hidrofílicos, que resulta num intumescimento do material, resultando em sua reprovação no uso de embalagens de alimentos. No entanto, os novos métodos de síntese estudados, prometem com o passar do tempo, baratear o custo da produção e com isso, será permitido inserir os polímeros biodegradáveis em outros setores da economia, reduzindo assim, sua presença em lixões e aterro sanitários.

Referências Bibliográficas

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. Lisboa: McGraw-Hill, 1998.

BRADY, G. S. *et al.* **Materials Handbook**. 14. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

DE PAOLI, Marco A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2ª versão online, revisada. Disponível em <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>

CALLISTER, William D. RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro. LTC. 8ª ed. 2013.

AGUNBIADE, S. O.; LONGE, O. G. The physico-functional characteristics of starches from cowpea (*Vigna unguiculata*), pigeon pea (*Cajanus cajan*) and yambean (*Sphenostylis stenocarpa*). *Food Chemistry*, v.65, n.4, p.469-474, 1999.

AMANTE, E.R. Caracterização de amidos de variedades de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz) e de Batata-doce (*Ipomoea batatas*). Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Viçosa. Minas Gerais. 1986.

AHN, W. S.; PARK, S. J.; LEE, S. Y. Production of poly(3-hydroxybutyrate) by fed-batch culture of recombinant *Escherichia coli* with a highly concentrated whey solution. *Applied Environmental Microbiology*, v. 66(8), p. 3624-3627, 2000.

AHN, W. S.; PARK, S. J.; LEE, S. Y. Production of poly(3-hydroxybutyrate) from whey by cell recycle fed-batch culture of recombinant *Escherichia coli*. *Biotechnology Letters*, v. 23 p. 235-240, 2001.

AIBA, S.; KOIZUMI, J. Effect of temperature on plasmid stability and penicillinase productivity in a transformant of *B. stearothermophilus*. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 26, p. 1026-1031, 1984.

ANDERSON, A. J.; DAWES, E. A. Occurrence, metabolism, metabolic role and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiology Reviews*, v. 54, p. 450-472, 1990. ASHBY, R. D.; FOGLIA, T. A. Poly(hydroxyalkanoate) biosynthesis from triglyceride substrates. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v. 49, p. 431-437, 1998.

ANTONIO, R. V. Mutação de genes estruturais da polihidroxialcanoato sintase de bactérias e seleção de mutantes capazes da síntese de novos polihidroxialcanoatos. 1998. 26f. Relatório de atividades (Pós-doutorado). Westfälische Wilhelms Universität Münster, Münster, Alemanha.

ANTONIO, R. V.; STEINBÜCHEL, A.; REHM, B. H. A. Analysis of in vivo substrate specificity of the PHA synthase from *Ralstonia eutropha*: formation of novel copolyesters in recombinant *Escherichia coli*. *FEMS Microbiology Letters*, v. 182(1), p. 111-117, 2000.

ARAGÃO, G. M. F. Production de polyhydroxyalcanoates par *Alcaligenes eutrophus*: caractérisation cinétique et contribution à l'optimization de la mise en oeuvre cultures. 1996. 162f. These (Doctorat spécialité: Biologie et génétique moléculaires et cellulaires - Biotechnologie). L'institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, França.

AYUB, M. A. Z. Aspectos do uso de microrganismos recombinantes em tecnologia de bioprocesso. In: *Microrganismos recombinantes em biotecnologia*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000. p. 1-16.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Editora da Unicamp, 1996. 299p.

BERG, J. M.; TYMOCZKO, J. L.; STRYER, L. *Biochemistry*, Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2001. 974 p.

BERTANI, G. Studies on lysogenesis. I. The mode of phage liberation by lysogenic *Escherichia coli*. *J. Bacteriol.*, v. 62 p. 293-300, 1951.

BINGLE, L. E. H.; THOMAS, C. M. Regulatory circuits for plasmid survival. *Current opinion in Microbiology*, v. 4, p.194-200, 2001. BIRNBOIM, H. C.; DOLY, J. A rapid alkaline extraction procedure for screening recombinant plasmid DNA. *Nucl. Acids Research*, v. 7, p.1513-1523, 1979.

BOURQUE, D.; OUELLETE, B.; ANDRÉ, G.; GROLEAU, D. Production of poly- β -hydroxybutirate from methanol: characterization of a new isolate of *Methylobacterium extorquens*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v. 37, p. 7-12, 1992.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for experimenters. An introduction to design, data analysis and model building*. John Wiley & sons, Inc, 1978.

BRANDL H.; GROSS, R. A.; LENZ, R. W.; FULLER, R. C. *Pseudomonas oleovorans* as a source of poly(β -hydroxyalkanoates) for potential applications as biodegradable polyesters. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 54(8) p. 1977-1982, 1988.

- BRANDL, H.; GROSS, R. A.; LENZ, R. W.; FULLER, R. C. Plastics from and for bacteria: poly(β -hydroxyalkanoates) as natural, biocompatible, and biodegradable polyesters. *Advances in Biochemical Engineering and Biotechnology*, v. 41, p. 77-93, 1990. 122
- BRAUNEGG, G.; LEFEBVRE, G.; GENSER, K. F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: physiological and engineering aspects. *Journal of Biotechnology*, v. 65, p. 127-161, 1998.
- BYROM, D. Polymer synthesis by microorganisms: technology and economics. *Trends in Biotechnology*, v. 5, p. 246-250, 1987.
- BYROM, D. Production of poly- β -hydroxybutyrate:poly- β -hydroxyvalerate copolymers. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 103, p. 247-250, 1992.
- CEVALLOS, M. A.; ENCARNACION, S.; LEIJA, A.; MORA, Y.; MORA, J. Genetic and physiological characterization of a *Rhizobium etli* mutant strain unable to synthesise poly- β -polyhydroxybutyrate. *J. Bacteriol.*, v.178, p. 1646-1654, 1996.
- CHOI, J.; LEE, S. Y. Process analysis and economic evaluation for poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation. *Bioprocess Eng.*, v. 17(6), p. 335-342, 1997.
- CHOI, J.; LEE, S. Y. Efficient and economical recovery of poly(3-hydroxybutyrate) from recombinant *Escherichia coli* by simple digestion with chemicals. *Biotechnol. Bioeng.*, v. 62, p. 546-553, 1999a.
- CHOI, J.; LEE, S. Y. Factors affecting the economics of polyhydroxyalkanoates production by bacterial fermentation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v. 51, p. 13-21, 1999b.
- CHOI, J.; LEE, S. Y. Production of poly(3-hydroxybutyrate) with high P(3HB) content by recombinant *Escherichia coli* harboring the *Alcaligenes latus* P(3HB) biosynthesis genes and the *Escherichia coli* *ftsZ* gene. *J. Microbiol. Biotechnol.*, v. 9(6), p. 722-725, 1999c.

CHOI, J.; LEE, S. Y. Development of recombinant *Alcaligenes eutrophus* for the production of poly(3-hydroxybutyrate). *Hwahak Konghak*, v. 35(5), p. 684-689, 1997.

CHOI, J.; LEE, S. Y. High level production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by fed-batch culture of recombinant *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 65, p. 4363-4368, 1999.

ANKER, M.; STADING, M.; HERMANSSON, A. M. Mechanical properties, water vapor permeability, and moisture contents of β -lactoglobulin and whey protein films using multivariate analysis. *Journal of Agric. Food Chem.*, v. 46, p. 1820-1829, 1998.

AOAC. Oficial methods of analysis. Association of official analytical chemists. Inc. Washington, D.C. EUA, 2000. ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V; RICKARD, J.E. The effects of cultivar and growth season on the gelatinisation properties of cassava (*Manihot esculenta*) starch. *J. Sci. Food agri.*, v.59, n.5, 1992. p.53-58.

ASCHERI, D.P.R.; ANDRADE, C.T.; CARVALHO, C.W.P.; ASCHERI, J.L.R. Obtenção de farinhas mistas pré-gelatinizadas a partir de arroz e bagaço de jabuticaba: efeito das variáveis de extrusão nas propriedades de pasta. *B. CEPPA, Curitiba*, v.24, n.1, p.115-144, 2006b.

ATWELL, W.A.; HOOD, L.F.; LINEBACK, D.R. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. *Cereal Food World*, v.33, n.3, p. 306-311, 1998.

AVÉROUS, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science – Polymer Reviews*. v.C44, n.3, p.231-274, 2004.

AWAD, M. *Fisiologia pós-colheita de frutos*. São Paulo: Nobel, 1993. 114 p.

BERMUDEZ, J.J.H Valorización de las Amiláceas “ No -Cereals” Cultivadas en los Países Andinos: Estudio de las Propiedades Físicoquímicas y Funcionales de sus Almidones y de la Resistencia a Diferentes Tratamientos Estresantes. Trabajo de Grado, Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de Bogotá, Colombia, 1997. 150p.

BILIADERIS, C.G.; The structure and interactions of starch with food. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* V. 69, p. 60-78. 1991.

BEZERRA, W. M. Pó da fruta cura diabetes. *Revista Manchete Rural*, Rio de Janeiro, n.66, p.38, 1993. BOBBIO, P. A.; BOBBIO, F. O. *Química do processamento de alimentos*. 2. ed. São Paulo: Varela, 1995. 151 p.

BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, n. 2, 1998. p. 85-112. CAMPOS, J. M. *O eterno plantio: um reencontro com a natureza*. São Paulo: Pensamento, 1994. p.250.

CARVALHO, R. A. de. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes a base de gelatina. 1997. p. 128. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CEREDA, M.P.;VILPOUX, O.; DEMIATE, I.M. Amidos modificados. In: CEREDA, M.P.; VILPOUX, O.F. *Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas*. São Paulo: Fundação Cargill, 2002, v.3, Cap.12, p. 246-332.

CEREDA, M.P.Potencial de tuberosas sul americanas em uso culinário e uso industrial. In: SIMPOSIO LATINO AMERICANO DE RAICES Y TUBERCULOS, 2., 2001, Lima. *Anais...* Lima: 2001. Presentación Magistral.

PRADO, Alexandre G.S., *Química Verde: Os desafios do novo século*. *Quim. Nova*, Vol. 26, No. 5, 738-744, 2003

CEREDA, Marney P.; GUERREIRO, Lizielle M. R.; LEONEL, Magali.; SARMENTO, Silene B. S. Extration and Characterization of Biri Starch (*Canna edulis*). *Brazilian Journal of food technology*. 5. p. 27-32. 2002.

CEREDA, M.P.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de algumas tuberosas amiláceas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v.22, n.1, p.65-69, 2002.

CEREDA, M.P.; NUNES, O.L.G.; VILPOUX, O. *Tecnologia da produção de polvilho azedo*. Botucatu. Centro de Raízes Tropicais (CERAT). Universidade Estadual Paulista. 1995.

- CHERIAN, G.; GENNADIOS, A.; WELLER, C.L.; CHINACHOTI, P. Thermomechanical behavior of wheat glúten films: effect of sucrose, glycerin, and sorbitol. *Cereal Chem.*, v.72, n.1, p.1-6, 1995.
- CHITARRA, M. I. F. ; CHITARRA, A. B. Pós colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio. Lavras: ESAL/FAEPE, 1990.
- DAVANÇO, T. Desenvolvimento e caracterização de biofilmes à base de gelatina, triacetina, ácido esteárico ou ácido capróico e surfactantes. 2006. 130 f. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- DREHER, M.I., et al., Buffalo gourd root starch.II.Reologic behaviour, freezethaw stability for use in food products. *Stärke/Stärke*, Weinhein, v.35, p.157-162, 1983.
- FANG, P.; HUNT, C.W.; PRITCHARD, G.T. et al. Effect of enzyme preparations on in situ and in vitro degradation and in vivo digestive characteristics of mature cool-season grass forage in beef steers. *Journal of Animal Science*, v.74, p.1349-1357, 2005.
- FAKHOURI, F. M.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Characterization of composite biofilms of wheat gluten and cellulose acetate phthalate *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 2 p. 261-264, 2004.
- FAKIROV, et al. Mechanical properties and transition temperatures of crosslinked-oriented gelatin, *Colloid Polym Sci.* V. 275, p. 307-314, 1997.
- FENIMAN, C. M. Caracterização de raiz de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do cultivar JAC 576-70 quanto à cocção, composição química e propriedades do amido em duas épocas de colheita. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, jul. 2004.
- FERRI, M. G. Plantas do Brasil de do cerrado. São Paulo: Edgard Blucher, 1969. p.186-188.
- FRANCO, C. M. L et al. Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas: 82 Propriedades Gerais do amido. Fundação Cargill, v.1.224p. Campinas, 2001.
- FRANCO, C. M. L. et al. Structural and functional characteristics of selected soft Wheat starches. *Cereal Chemistry*. v.79, p.243-248, 2002b.
- FRENCH, D. organization of starch granules. In: WHISTLER, R.L.; BeMILLER, J.N.; PASCHAL, E.F. *Starch: chemistry and technology*. 2.ed.London: Academic Press, 1984. cap.7, p.183-247. 1984.

GALLANT, D. J.; BEWA, H.; BUY, Q. H.; BOUCHET, B.; SZYLIT, O; SEALY, L. On ultrastructural and nutritional aspects of some tropical tuber starches. *Starch/ Stärke*, v.34, n.8, p.255-262, 1982.

GALLANT, D.J.; BOUCHET, B.; BADWIN, P.M. Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*, v.32, p.177-191, 1997.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L.; COLONNA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. *Journal of Cereal Science*, London, v.29, p.273-284, 1999.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSSELL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v.43, p.33-37, 2000.

GERNAT, C.; RODOSTA, S.; DAMASCHUN, G.; SCHIERBAUM, F. Supramolecular structure of legume starches revealed by x-ray scattering. *Starch/starke*, v.42, n.5, p.175-178, 1990.

GIBSON, L. J.; ASHBY, M. F. *Cellular solids: Structure and properties*. Oxford: Pergamon Press. 1988.

GOMES, P. *Fruticultura Brasileira*. São Paulo: Nobel, 1975. p.235-236. "Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos" Tradução Portuguesa na variantes Européia e Brasileira de "A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds - Recommendations 1975", original em inglês preparado por R. Pânico, W. H. Powell e J.-C. Richer.

GONTARD, N. *Films et enrobages comestibles: étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten*. 1991. 174 f. Thèse (Docteur en Biochimie, Biologie Cellulaire et Moléculaire – Science des Aliments) – Université Montpellier Montpellier, 1991.

GONTARD, N; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *J. Food Sci.* V. 57 (1), p. 190-199. 1992.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*. V. 58(1), p. 206-211. 1993. GONTARD,

N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: Technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. *Boletim SBCTA*, v. 30, p. 3-15, 1996.

GROSSMANN, M. V. E.; JENSEN, SUELLEN ; GALDEANO, M. C. ; MALI, S. ;. Isotermas de adsorção de filmes biodegradáveis de fécula de aveia plastificados com glicerol e com sorbitol. In: V Congresso Iberoamericano