

Universidade de São Paulo

Escola Politécnica

Departamento de Engenharia de Materiais

Relatório Final do Trabalho de Formatura sobre:

POLÍMEROSS BIODEGRADÁVEIS

&

POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

Orientadora: Profa. Dra. Wang Shu Hui

Aluna: Lilian Tamie Matsura

No. USP: 2372097

São Paulo, novembro de 2001.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a minha família pelo apoio e compreensão que me foram oferecidos desde sempre, na época do vestibular, nas provas dificílimas, nos trabalhos intermináveis, nas noites sem dormir, e principalmente, nesses últimos dias antes da entrega deste Trabalho. Assim sendo, dedico este Trabalho de Formatura, e também a minha formação, à eles. Muito obrigada por tudo!

Em segundo lugar, quero agradecer a Professora Dra. Wang Shu Hui, pela imensa ajuda, colaboração, compreensão, apoio, entusiasmo, e principalmente, paciência... Enfim, por tudo que ela fez para que esse Trabalho chegasse ao seu fim, e com essa qualidade. Muito obrigada!

Agradeço também aos meus colegas de turma, que me incentivaram a fazer as disciplinas com eles, me ajudaram com a matéria, estudaram juntos comigo na véspera das provas, enfim, fizeram de tudo para que eu me formasse no meio do ano que vem e fizesse a festa de formatura com eles. Agradecimentos especiais à minha amiga Solange e aos meus amigos Élcio, Mauro, André Marechal, Hedley, Tiago, Martin, João e Priscilla.

Não posso me esquecer daqueles que também muito me ajudaram na execução da Parte Experimental contida neste Trabalho; são eles, Augusto Morita, Prof. Dr. Douglas Gouvêa, os alunos de doutorado do laboratório, Walker, Leonora e Márcia e os alunos de iniciação científica, Renato, Nikolas e Artur. Valeu!

E finalmente, quero agradecer a Síntese-Purac, pela doação do Ácido Láctico, a Oxiteno, pela doação do Poli(etileno glicol) e a Fapesp pelo apoio financeiro no projeto 99/01783-0.

I) ÍNDICE:

I) Índice	pág. 01
II) Índice de Figuras	pág. 04
III) Índice de Tabelas	pág. 06
V) Objetivos	pág. 07
VI) Resumo	pág. 08
VII) Introdução	pág. 09
VIII) Polímeros Biodegradáveis	
A) Definição de biodegradabilidade	pág. 11
B) Exemplos de polímeros biodegradáveis	pág. 12
Polímeros com Esqueletos Hidrolizáveis	pág. 12
Poliésteres	
Policaprolactona	
Poliamidas	
Poliuretano e Poliureas	
Polianidridos	
Polímeros com Cadeia Principal Carbônica	pág. 15
Poli(álcool vinílico) e Poli(acetato de vinila)	
C) Modos de degradação	pág. 16
Microorganismos	pág. 16
Fungos	
Bactérias	
Enzimas	pág. 17
D) Fatores que afetam a biodegradação	pág. 18
Efeito da Estrutura do Polímero	pág. 18
Efeito da Morfologia do Polímero	pág. 18
Efeito de Radiação e Tratamentos Químicos	pág. 19
Efeito do Peso Molecular	pág. 19

E) Métodos de testes	pág. 19
Teste de Strum Modificado	pág. 22
Teste da Garrafa Fechada	pág. 22
Teste da Placa de Petri	pág. 23
Método da Câmara Ambiental	pág. 24
Teste de Decomposição no Solo	pág. 25
F) Aplicações	pág. 25
Aplicações Médicas	pág. 25
Suturas Cirúrgicas	
Dispositivos de Fixação de Ossos	
Prevenção de Adesão	
Pele Artificial	
Sistemas de Distribuição de Drogas	
Aplicações na Agricultura	pág. 28
Coberturas de plantações	
Liberação Controlada de Produtos Químicos	
Sacos para Mudas Agrícolas	
Embalagens	pág. 30
G) Avaliação da biodegradabilidade no IPT	pág. 32
H) Degradação e Co-polímeros do Poli(ácido láctico)	pág. 34
Degradação em Meio Biótico e Abiótico	pág. 34
Copolímeros em Bloco	pág. 37

IX) Poli(ácido láctico)

A) Procedimentos	pág. 38
Polimerização	pág. 38
Copolimerização	pág. 39
Caracterização por FTIR	pág. 40
Caracterização por DSC	pág. 43
Caracterização por Viscosidade	pág. 45
B) Resultados e Discussão	pág. 48
Polimerização	pág. 48
Caracterização por FTIR	
Caracterização por DSC	
Caracterização por Viscosidade	

Copolimerização	pág. 53
Caracterização por FTIR	
Caracterização por DSC	
Caracterização por Viscosidade	
X) O Presente e o Futuro do Poli(ácido láctico)	
A) Cargil Dow NatureWorks	pág. 62
B) Aplicações do NatureWorks-PLA	pág. 62
C) Premiações da Cargil Dow NatureWorks	pág. 66
XI) Conclusão	pág. 68
XII) Bibliografia	pág. 69
XIII) Anexos	pág. 71

II) ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 1: Polímeros com esqueletos hidrolizáveis.

Figura 2: Um exemplo de uma árvore de decisão para a implementação da biodegradabilidade.

Figura 3: Exemplos de aplicações de PLA na agricultura, como cobertura de plantações.

Figura 4: Exemplo de aplicação de PLA em sacos para mudas agrícolas.

Figura 5: Exemplos de aplicações de PLA em embalagens.

Figura 6: Biodegradação de metabólitos complexos até CO_2 e água.

Figura 7: Desenho esquemático do teste de biodegradabilidade pela medida do CO_2 formado.

Figura 8: Apresentação dos resultados do teste, tendo como controle a glicose, amostra 1 (não biodegradável) e amostra 2 (biodegradável).

Figura 9: Alterações no: (a) Mn, (b) Mw e (c) Polidispersão das amostras do meio biótico e do meio abiótico.

Figura 10: MEV das amostras degradadas em meio biótico e abiótico. (a) superfície de uma amostra sem degradação, (b) amostra do meio biótico após 11 semanas, (c) amostra de meio abiótico após 11 semanas, (d) secção transversal da amostra do meio biótico após 11 semanas, (e) secção transversal da amostra do meio abiótico após 11 semanas.

Figura 11: Polimerização do ácido láctico.

Figura 12: Esquema do processo de polimerização.

Figura 13: Cadeias moleculares do ácido láctico (direita) e do PEG (esquerda).

Figura 14: Esquema da copolimerização em bloco de PLA-PEG.

Figura 15: Representação esquemática dos fluxogramas dos controles do DSC.

Figura 16: Termograma ideal de DSC.

Figura 17: Resistências térmicas do sistema de um DSC.

Figura 18: Viscosímetro em U.

Figura 19: Espectro FTIR do ácido láctico.

Figura 20: Espectro FTIR dos poli(ácido láctico)'s polimerizados por THF e H_2SO_4 e tolueno e SnO.

Figura 21: Primeiro ciclo de aquecimento de DSC do poli(ácido láctico) por H_2SO_4 .

Figura 22: Segundo ciclo de aquecimento de DSC do poli(ácido láctico) por H_2SO_4 .

Figura 23: Primeiro ciclo de aquecimento de DSC do poli(ácido láctico) por SnO.

Figura 24: Segundo ciclo de aquecimento de DSC do poli(ácido láctico) por SnO.

Figura 25: Espectro FTIR do Poli(ácido láctico) polimerizado com tolueno e SnO.

Figura 26: Espectro FTIR do Poli(etileno glicol) de peso molecular 4000.

Figura 27: Espectro FTIR do copolímero PLA-PEG.

Figura 28: Primeiro ciclo de aquecimento do PLA.

Figura 29: Segundo ciclo de aquecimento do PLA.

Figura 30: Primeiro ciclo de aquecimento do PEG.

Figura 31: Segundo ciclo de aquecimento do PEG.

Figura 32: Primeiro ciclo de aquecimento do PLA-PEG.

Figura 33: Segundo ciclo de aquecimento do PLA-PEG.

Figura 34: As indústrias de embalagens (esquerda) e de fibras (direita) que contribuem para o projeto NatureWorks-PLA.

Figura 35: Ciclo de obtenção e biodegradação do PLA da NatureWorks.

Figura 36: Exemplos de aplicações de PLA em fibras, já conseguidas pela NatureWorks.

Figura 37: Exemplos de aplicações de embalagens de PLA, já conseguidas pela NatureWorks.

III) ÍNDICE DE TABELAS:

Tabela 1: Normas utilizadas para teste de resistência de polímeros.

Tabela 2: Cepas de fungos ou bactérias em testes de resistência de polímeros.

Tabela 3: Esquema de ranking baseado na verificação visual utilizada pelo ISO 846.

Tabela 4: Comparação das constantes de viscosidade e de sedimentação e de expoentes para diversos sistemas polímero + solvente para as equações acima.

Tabela 5: Benefícios de embalagens de PLA em relação às embalagens convencionais.

V) OBJETIVOS:

Este Relatório Final do Trabalho de Formatura está dividido em duas partes: Revisão Bibliográfica e Parte Experimental.

O principal objetivo da Revisão Bibliográfica foi o de colher o maior número de informações, tanto teóricas quanto experimentais, sobre os Polímeros Biodegradáveis, em especial o Poli(ácido láctico).

Os objetivos da Parte Experimental foram: colocar em prática tudo o que foi visto na teoria, ou seja, realização da reação de polimerização do poli(ácido láctico); obtenção de co-polímeros de poli(ácido láctico) com poli(etileno glicol) e suas respectivas caracterizações utilizando DSC (Differential Scanning Calorimetry), FTIR (Fourrier Transformed Infra Red) e viscosimetria capilar.

VI) RESUMO:

O objetivo deste Trabalho de Formatura foi o de se aprofundar no assunto "Polímeros Biodegradáveis", que é um assunto atual, já que os depósitos de lixo atuais estão abarrotados de embalagens plásticas que resistem por décadas e décadas, prejudicando o meio ambiente ao seu redor.

A primeira parte do Trabalho de Formatura consiste de uma revisão bibliográfica sobre Polímeros Biodegradáveis e a segunda, descreve a parte experimental realizada no Laboratório de Polímeros, no Departamento de Engenharia de Materiais. Nela está incluída também um trabalho sobre o Poli(ácido láctico) que foi apresentado no 14º Cbecimat (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais), em julho de 2000.

A Revisão Bibliográfica consiste em uma introdução ao assunto "Polímeros Biodegradáveis", e está subdividido em capítulos sobre definições de biodegradabilidade, alguns exemplos de polímeros biodegradáveis, os modos de degradação, os fatores que influenciam a biodegradabilidade dos materiais, algumas explicações dos métodos de análise de biodegradabilidade e algumas aplicações dos polímeros biodegradáveis.

E na Parte Experimental, explica-se a obtenção de Poli(ácido láctico) e do copolímero Poli(ácido láctico) – Poli(etileno glicol) (PLA-PEG) no laboratório, utilizando o Ácido Láctico gentilmente cedido pela Purac-Síntese e o Poli(etileno glicol), pela Oxiteno. E para comprovar a formação dos polímeros e do co-polímero, foram realizadas as suas caracterizações com relação à viscosidade, peso molecular, cristalinidade e propriedades térmicas, utilizando viscosimetria capilar, FTIR e DSC.

O objetivo da copolimerização foi a de obtenção de um material biodegradável e com boas propriedades mecânicas, físicas e biológicas; já que o PLA é um polímero biodegradável, mas também muito rígido, o que o tornaria inviável para diversas aplicações. Assim, realizou-se a copolimerização com o PEG, que também é um polímero biodegradável e mais flexível.

VII) INTRODUÇÃO:

Poliestireno, polietileno e policloreto de vinila tornaram-se significativamente importantes durante a II Guerra Mundial, em especial nas aplicações eletrônicas, ou na construção de plantas químicas. Apesar de já se utilizar filmes de éster de celulose em embalagens, ninguém poderia imaginar o modo como esses polímeros sintéticos altamente especializados se tornariam os materiais mais comuns utilizados em embalagens de todo e qualquer bem de consumo.

A grande evolução dos métodos de distribuição dos produtos nos últimos 40 anos, impulsionada pelo aumento da aquisição de automóveis pela população, a pressão das autoridades de saúde pública e à maior atenção dos consumidores sobre a higiene e eficácia das embalagens, criou-se uma demanda crescente e irreversível de técnicas de empacotamento mais higiênicas e automatizadas e de materiais desenvolvidos especialmente para embalagens.

A indústria de plásticos, que obteve maior crescimento entre as indústrias de materiais, respondeu à essa demanda desenvolvendo polímeros especiais e associando processos automatizados do tipo extrusão e sopro de garrafas plásticas. A indústria de embalagens plásticas tornou-se uma indústria reconhecida e bem sucedida econômica e tecnologicamente. O único ponto ignorado foi o de que esses milhares de potes, pacotes e garrafas eram feitos em sua maioria, de materiais de poliolefinas. Acreditava-se que esses itens se espalhariam através dos vendedores, revendedores e consumidores, até que uma "força maior" os faria diluir até que eles desapareceriam por completo, como num "passe de mágica". Este pensamento foi perturbado pelas reclamações de que esses pacotes plásticos estavam se concentrando em locais inapropriados, como no Mar de Sargasso ou em alguns pontos das praias das ilhas escocesas, destruindo a paisagem e atacando o meio ambiente.

Com isso, criou-se a necessidade de um método eficiente de descarte das embalagens plásticas. Seja por métodos de reciclagem, reutilização ou por métodos de degradação das embalagens.

Os métodos de reciclagem existentes no Brasil ainda são muito rudimentares e essa metodologia ainda é pouco seguida pela população. As pessoas não têm o costume

de separar o lixo em papel, metal, plásticos e orgânicos; dificultando ainda mais o processo de reciclagem. O material com maior índice de reciclagem é o alumínio das latas de refrigerante, cervejas, etc... que serve de fonte de renda para os catadores de lixo das ruas da cidade. E esse é mais um dos pontos positivos da reciclagem: fonte de renda, geração de empregos e consequentemente, melhoria de vida da população em geral.

A reciclagem é um ótimo método a ser utilizado em materiais para embalagens, como garrafas, latas e sacolas. Mas na área médica, necessita-se de materiais cada vez mais especializados e compatíveis com o corpo humano, para a substituição de órgãos e tecidos; confecção de matrizes de liberação de medicamentos, entre outras funções. E na área rural, utiliza-se muitas embalagens plásticas para o aquecimento do solo; confecção de pequenos sacos plásticos para o plantio de plantas; construção de *estufas*, que são "casas" transparentes dedicadas ao cultivo de flores que necessitem de condições controladas de umidade e temperatura, etc.

Assim, sabendo que esses plásticos estarão em contacto com os fluidos do corpo humano ou com o solo e seus microorganismos; desenvolveu-se uma gama de materiais ditos como biodegradáveis, que têm como objetivos, cumprir as necessidades dos materiais anteriormente utilizados para a mesma aplicação e se auto-desintegrem sem a necessidade de processo complementar. Essa desintegração pode ocorrer devido à ação dos raios solares, ou das enzimas ou microorganismos presentes no meio em que esse material será aplicado.

Durante o desenvolvimento desses materiais, criou-se a necessidade de obtenção de métodos para comprovação do nível de degradabilidade dos materiais, para acompanhamento e comparação dos vários materiais presentes no mercado. Por ser uma tecnologia recente, esses materiais ainda são muito caros, e por essa razão, ainda são pouco utilizados. Somente na área médica é que os plásticos biodegradáveis são mais utilizados, pois ela é a área mais desenvolvida dentre todas as que os utilizam.

VIII) POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS:

VIII-A) DEFINIÇÃO DE BIODEGRADABILIDADE

Polímeros ou plásticos que se transformam física ou quimicamente, como resultado direto de alguma atividade biológica, se estabeleceram no mercado nas áreas de embalagens, horticultura e na medicina.

Os testes de biodegradabilidade de produtos químicos vêm sendo realizados há 30 anos na Europa, EUA e em outros países desenvolvidos. A metodologia foi desenvolvida para produtos químicos relativamente simples e solúveis em água, tais como os surfactantes, em que o *ranking* de biodegradabilidade pode ser relacionado com a estrutura química num curto período de tempo (28 dias). As organizações reguladoras impuseram a avaliação de biodegradabilidade como um dos primeiros requisitos para todos os processos e produtos químicos cuja produção anual seja maior que 1 tonelada.

Polímeros utilizados em determinadas situações como no corpo humano, podem ser facilmente avaliadas por suas propriedades de degradabilidade.

DEFINIÇÃO DE DEGRADABILIDADE

Biodegradação é o processo natural pelo qual substâncias químicas orgânicas são convertidas diretamente no meio ambiente, em componentes mais simples, mineralizados e redistribuídos através de ciclos elementares como os do carbono, nitrogênio e enxofre. A biodegradação só pode ocorrer na presença da biosfera e dos microorganismos, que são as peças centrais de todo processo de biodegradação. A mineralização, citada acima, representa uma situação ideal, que na prática, provavelmente não ocorre na maioria dos materiais poliméricos.

À seguir, algumas normas sobre a definição de plásticos biodegradáveis:

ISO 472 (1988): Um plástico designado a sofrer uma mudança significativa em sua estrutura química sob condições ambientais específicas, resultando na alteração de suas propriedades que possam ser comprovadas através de testes padronizados e apropriados aos plásticos, e que seja aplicado por um período de tempo, determinam a

sua classificação. A mudança da estrutura química é resultante da ação natural de microorganismos.

ASTM Sub-Comitê D20-96: Plásticos degradáveis são materiais plásticos que sofrem rupturas das suas ligações na estrutura polimérica, através de forças químicas, biológicas e/ou físicas do meio, a uma taxa que resulta na fragmentação ou desintegração dos plásticos.

Sociedade Japonesa de Plásticos Biodegradáveis: Plásticos biodegradáveis são materiais poliméricos que são transformados em componentes de menor peso molecular, e pelo menos um dos passos do processo de degradação se dá através da presença de microorganismos naturais.

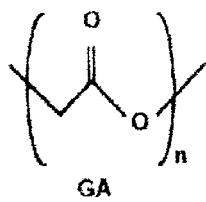
DIN 103.2: Biodegradação de um material plástico é um processo de alteração da estrutura química causada por atividade biológica resultando em produtos finais que ocorrem naturalmente. Um material plástico é chamado de biodegradável se todos os componentes orgânicos sofrem biodegradação total. Condições do meio e taxas de biodegradação devem ser definidas em testes normatizados. Um material plástico é definido como o polímero, os aditivos e o processo.

VIII-B) EXEMPLOS DE POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

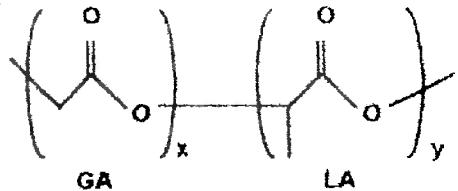
POLÍMEROS COM ESQUELETOS HIDROLIZÁVEIS

Descobriu-se que os polímeros com esqueleto hidrolizável são susceptíveis à biodegradação. A Figura 1 mostra a estrutura de alguns polímeros com esqueletos hidrolizáveis.

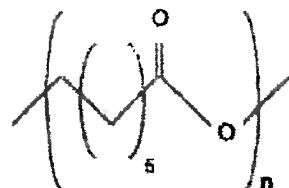
poly (glycolic acid) PGA



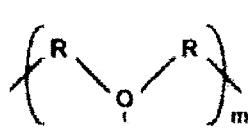
poly(glycolic acid-co-lactic acid) PGA/LA



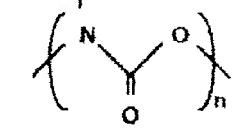
polycaprolactone PCL



Polyether-polyurethane (I)



Polyester-polyurethane (II)



(I)



(II)

Poly(amide-enamine)s

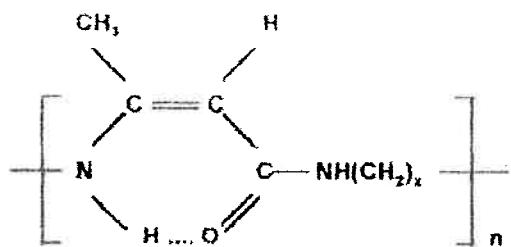


Fig. 3. Polymers with hydrolyzable backbone.

Figura 1: Polímeros com esqueletos hidrolizáveis.

Políesteres

Dentre os componentes de alto peso molecular que são biodegradáveis, destacam-se os poliésteres alifáticos. A razão disto são as cadeias principais extremamente hidrolizáveis, que são encontradas nesses polímeros. Para que um

polímero sintético seja biodegradado por uma enzima, a cadeia polimérica deve se “encaixar” no lado ativo da enzima. Esta é uma das razões porque os poliésteres alifáticos flexíveis são degradados e os poliésteres aromáticos rígidos não o são.

Poli(ácido glicólico) (PGA) é um poliéster simples, linear e alifático. PGA e o copolímero poli(ácido glicólico-co-ácido láctico) (PGA/PL) são usados como suturas degradáveis e absorvíveis. A grande vantagem desses polímeros é que eles são degradados pela simples hidrólise da ligação éster da cadeia principal em meio aquoso, como por exemplo, os fluidos do corpo. Além disso, os produtos da degradação são metabolizados a dióxido de carbono e água, ou são excretados através dos rins.

Policaprolactona

Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) tem sido amplamente estudado como um substrato para biodegradação e como matriz de sistemas de liberação controlada de drogas. PCL é geralmente preparado pela polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona.

Poliésteres derivados de alcanodióis e ácidos alcano-dicarboxílicos são degradados diretamente por sistemas biológicos, mas suas aplicações são limitadas devido aos baixos pesos moleculares e baixas resistências físicas.

Poliamidas

Apesar de as poliamidas conterem a mesma ligação amida encontrada também nos polipeptídeos, a sua taxa de biodegradação é tão baixa, que eles geralmente são classificados como não biodegradáveis. A introdução de substituintes como grupos benzila, hidroxila e metila, geralmente, melhora a biodegradação.

A alta cristalinidade de poliamidas devido às fortes interações entre cadeias (se comparada com os poliésteres mais flexíveis com estruturas alifáticas), está por trás das baixas taxas de biodegradação. Copolímeros com grupos amida e éster geralmente são biodegradáveis.

Poliuretanos e Poliureas

Poliuretano pode ser considerado com características estruturais de poliéster e poliamida, enquanto que poliureas podem ser estudadas como poli(diamidas). A susceptibilidade a degradação desses polímeros é similar a dos poliésteres e poliamidas, com diferenças nas taxas de degradação.

Polianidridos

Polianidrido é um grupo de polímeros com dois sítios na unidade repetitiva suscetível a hidrólise. Eles são materiais interessantes devido à sua boa biocompatibilidade. São polímeros preparados em forma de fibras, que são muito suscetíveis a hidrólise. As taxas de biodegradação podem ser alteradas com mudanças no esqueleto dos polímeros. Polianidridos são úteis em aplicações médicas devido às suas propriedades de formação de fibra

POLÍMEROS COM CADEIA PRINCIPAL CARBÔNICA

Polímeros vinílicos, com algumas exceções, não são geralmente suscetíveis a sofrerem hidrólise. A sua biodegradação, se ocorrer, requer um processo de oxidação, e a maioria dos polímeros vinílicos não possuem um grupo funcional facilmente oxidável. Tentativas para se melhorar a biodegradabilidade de polímeros vinílicos sempre incluem a adição de catalisadores para promover a oxidação, ou fotooxidação, ou ambos. A incorporação de grupos fotosensíveis, por exemplo cetonas, nesses polímeros já foi estudada.

Poli(álcool vinílico) e Poli(acetato de vinila)

Poli(álcool vinílico) (PVA) é o mais biodegradável dos polímeros vinílicos. Ele é diretamente degradado em rejeito aquoso ativado. O primeiro passo da biodegradação envolve a oxidação enzimática de um grupo álcool secundário em PVA a grupo cetona. A hidrólise de grupos cetona resultam em ruptura da cadeia.

A oxidação química controlada do PVA foi conduzida para resultar em poli(enol-cetona) (PEK), que possui uma estrutura similar ao intermediário formado quando o PVA é biodegradado.

Descobriu-se que PEK é mais susceptível a sofrer hidrólise e biodegradação que o PVA. Como a sua forma polimérica é muito parecida com a do acetoacetona, ele pode sofrer processos químicos similares aos da acetoacetona. Utilizando tecidos como modelos, descobriu-se que blends de PEK e PCL são excelentes materiais para matrizes de liberação controlada. O PEK, que é solúvel em água, serve como veículo, enquanto o PCL, que é hidrofóbico e insolúvel em água, serve como uma barreira, mantendo as dimensões do dispositivo intactas durante o período de liberação.

VIII-C) MODOS DE DEGRADAÇÃO

O meio biológico em que os polímeros estão presentes, incluem agentes biológicos responsáveis pela deteriorização de substâncias poliméricas. Agentes biológicos tais como bactérias, fungos e suas enzimas consomem a substância como uma fonte de alimento até que a sua forma original desaparece. Sob condições apropriadas de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio, a biodegradação é um processo relativamente rápido.

MICROORGANISMOS

Dois tipos de microorganismos são de particular interesse na biodegradação de polímeros naturais e sintéticos: bactérias e fungos.

Fungos

Eumycetes, ou fungos verdadeiros, são microorganismos de importância particular em causar a degradação de materiais. Fungos são organismos nucleados, em forma de esporos, sem clorofila, que se reproduzem tanto sexual quanto assexuadamente; a maioria deles possuem filamentos, estruturas somáticas e paredes celulares de queratina e/ou celulose. São conhecidas mais de 80000 espécies de fungos.

Fungos verdadeiros estão presentes em todo lugar. A sua importância como agentes deteriorativos é um resultado da produção de enzimas que quebram substratos inertes (não vivos) para obtenção de suprimento de materiais nutrientes presentes na composição dos polímeros. Determinadas condições do meio são essenciais para o crescimento ótimo e atividade degradativa. Isso inclui um ambiente a temperatura ótima, a presença de materiais nutrientes e alta umidade.

Bactérias

Bactérias podem ser uma única célula em forma de filamento, coco ou espiral. As bactérias podem ser tanto aeróbicas, quanto anaeróbicas, enquanto que os fungos são necessariamente aeróbicos. Algumas bactérias são móveis e são predominantemente sem clorofila. A sua ação degradativa também é atingida como um resultado da produção de enzimas e que tem como resultado uma quebra de substratos inertes (não vivos) para obtenção de nutrientes. As bactérias presentes no solo são agentes importantes na degradação de materiais.

ENZIMAS

Enzimas são catalisadores biológicos essenciais, com a mesma ação de catalisadores químicos. Com a diminuição da energia livre, eles induzem o aumento da taxa de reação no meio com condições desfavoráveis às condições químicas, por exemplo, água a 30°C e pH=7. Na presença de enzimas, a taxa de reação pode ser aumentada de 10^8 a 10^{20} vezes. A grande maioria das enzimas é constituída por proteínas que contém uma cadeia polipeptídica com uma estrutura tridimensional complexa. A atividade enzimática está fortemente relacionada com a estrutura conformacional.

A estrutura tridimensional das enzimas com dobras criam determinadas regiões na superfície com estruturas primárias características (por exemplo, seqüências específicas de aminoácido) com a forma de um sítio ativo. No sítio ativo a interação entre a enzima e o substrato acontece acarretando a reação química, que resulta num produto particular.

Para enzimas com especificidade absoluta, a teoria da "chave-fechadura", que implica em uma conformação rígida inalterável, é um modelo plausível. O contacto inicial

entre a enzima e o substrato forma uma orientação ótima no sítio ativo, dando boas possibilidades para a máxima coesão entre a enzima e o substrato.

VIII-D) FATORES QUE AFETAM A BIODEGRADAÇÃO

EFEITO DA ESTRUTURA DO POLÍMERO

Macromoléculas naturais, por exemplo, proteínas, celulose e amido são geralmente degradadas em sistemas biológicos por hidrólise seguida de oxidação. Portanto, não é de se espantar que a maioria dos polímeros sintéticos biodegradáveis também possua ligações hidrolizáveis ao longo da cadeia, por exemplo, ligações amida, enamina, éster, urea e uretano, são suscetíveis a biodegradação por microorganismos e enzimas hidrolíticas.

Como a maioria das reações catalisadas por enzimas ocorrem em meio aquoso, o caráter hidrofílico-hidrofóbico do polímero sintético afeta sensivelmente sua biodegradabilidade. Um polímero que contenha um determinado balanço de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos ao longo da cadeia, parecem ter uma maior biodegradabilidade que aqueles que só possuem estruturas hidrofílicas ou hidrofóbicas.

Para que um polímero sintético seja degradado por catálise de enzimas, a cadeia polimérica deve ser flexível o suficiente para que se “encaixar” no sítio ativo da enzima. Isso se comprova com o fato de que os poliésteres alifáticos e flexíveis serem mais facilmente degradados pelos sistemas biológicos, enquanto que o poli(tereftalato de etileno) (PET) aromático e rígido, geralmente é considerado bioinerte.

EFEITO DA MORFOLOGIA DO POLÍMERO

Uma das principais diferenças entre as proteínas e os polímeros sintéticos é a de que as proteínas não possuem pequenas unidades repetitivas ao longo da cadeia polipeptídica. Esta irregularidade resulta em cadeias que são mais difíceis de se cristalizarem. É bem provável que essa propriedade contribua para a direta degradação das proteínas. Por outro lado, os polímeros sintéticos possuem pequenas unidades repetitivas, o que implica uma maior chance de cristalização, fazendo com que os grupos hidrolizáveis tornem-se inacessíveis para as enzimas. Assim, polímeros sintéticos com

longas unidades repetitivas são menos prováveis de se cristalizarem, o que indica que eles possam ser biodegradáveis.

A degradação química seletiva de uma amostra de polímero semi-cristalino mostra algumas alterações características. Durante a degradação, a cristalinidade da amostra aumenta rapidamente, até que ela cai vertiginosamente quando a cristalinidade se aproxima de 100%. Isso é atribuído ao eventual desaparecimento da fase amorfa da amostra.

EFEITO DA RADIAÇÃO E TRATAMENTOS QUÍMICOS

Fotólise com luz ultravioleta (UV) e irradiação de raios γ nos polímeros geram radicais e/ou íons cuja consequência é a ruptura e a reticulação. A oxidação também acontece, complicando ainda mais a situação. Geralmente, isso altera a susceptibilidade a biodegradação. Inicialmente, espera-se observar um aumento na taxa de degradação até que todo o polímero fragmentado seja consumido, e uma taxa bem menor de degradabilidade enquanto ocorre a degradação da porção reticulada do polímero.

EFEITO DO PESO MOLECULAR

Microorganismos produzem tanto exoenzimas (degradam o polímero a partir dos grupos terminais) e endoenzimas (degradam o polímero aleatoriamente ao longo da cadeia). Espera-se uma maior influência molecular na taxa de degradação no caso das exoenzimas e uma influência relativamente pequena do peso molecular no caso de endoenzimas. Plásticos continuam relativamente imunes ao ataque microbiológico, enquanto seu peso molecular se mantiver alto. Muitos plásticos, como os PE, PP e PS, não suportam crescimento de microorganismos. Por outro lado, hidrocarbonetos de baixo peso molecular podem ser degradados por micróbios. Fotodegradação ou degradação química podem diminuir o peso molecular de um polímero ao ponto da sua degradação ser possível através de microorganismos.

VIII-E) MÉTODOS DE TESTES PARA POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A extensão de biodegradação de plásticos degradáveis está sendo consideravelmente reexaminada. Áreas marítimas, solos e pântanos, representam meios

biológicos complexos. Um grande número de microorganismos de diferentes espécies e gêneros está presente nesses meios. Esses microorganismos possuem um grande número de habilidades para degradar polímeros, desde a completa degradação do polímero no meio ambiente até a não degradação do mesmo polímero em outro ambiente. Conseqüentemente, o polímero biodegradável que seja utilizado em uma determinada aplicação, deve necessariamente degradar no ambiente de descarte final, e não nos ambientes intermediários em que ele estará presente. Por exemplo, filmes biodegradáveis das proteções plásticas das plantações utilizados na agricultura, devem se degradar quando estão em contacto com os microorganismos do solo; mas não devem se degradar em um ambiente marítimo.

A fim de se produzir dados significativos para interpretação em uma grande variedade de rotas de descarte para polímeros biodegradáveis, os testes devem incorporar algumas características específicas da cada meio no projeto do experimento.

A utilização de árvores de decisão está ganhando popularidade para conduzir um programa de testes numa ordem lógica, com a finalidade de evitar a geração de dados desnecessários e irrelevantes. Um exemplo de uma árvore de decisão está mostrada na Figura 2. Em qualquer ponto de decisão, o pesquisador encontra apenas duas rotas alternativas a seguir, que serão baseadas na aquisição e interpretação dos dados anteriores.

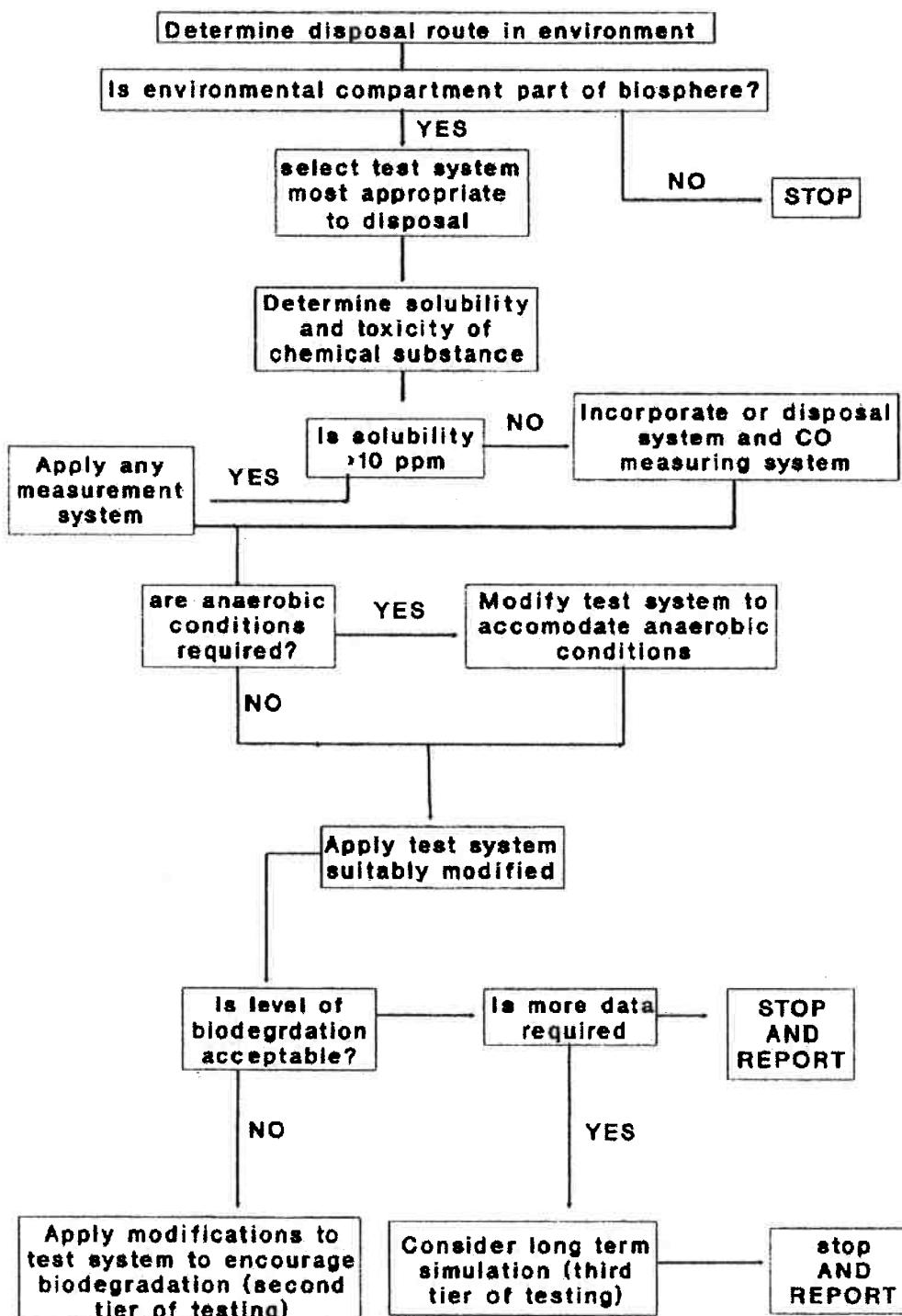


Fig. 6. Decision tree for evaluating biodegradability.

Figura 2: Um exemplo de uma árvore de decisão para a implementação da biodegradabilidade.

TESTE DE STURM MODIFICADO

O teste de Sturm modificado parece ser a técnica preferida para materiais poliméricos. Ele foi especificado pelas autoridades italianas para averiguar os polímeros biodegradáveis e está sendo avaliado pelo Biodegradable Plastics Group do International Biodeterioration Research Group. O teste acontece sob condições aeróbicas, a substância testada fornece a única fonte de carbono, e é exposta a um método de análise com baixo nível de inoculação e não específico, para a verificação do curso da biodegradação. Este teste tem duração de 28 dias, e não requer qualquer manutenção de climatização.

O processo do método de Sturm é o que se segue. Para uma solução mineral determinada ausente de carbono orgânico, a substância a ser testada é adicionada em duas concentrações (10 e 20 mg l^{-1}). Um inóculo de microorganismos provenientes do esgoto é adicionado ($1-20 \times 10^6\text{ ml}^{-1}$) à solução. O sistema de teste, com alguns controles sensíveis, é incubado à temperatura ambiente com agitação por 28 dias. O CO_2 liberado é armazenado em meio alcalino e medido como carbonato tanto por titulação ou com o uso de analisadores de carbono.

Após a análise dos dados, a quantidade total de CO_2 produzido pelo polímero durante o período de teste é determinado e calculado como a porcentagem teórica total de CO_2 que o polímero pudesse ter produzido baseado na quantidade total de carbono. Devido a incorporação do carbono na biomassa, o total de CO_2 e, consequentemente, os níveis de biodegradação calculados nunca alcançam 100%.

Para uma substância química considerada biodegradável, ela deve produzir mais de 60% do seu total teórico dentro de 28 dias. Este nível pode ser alcançado dentro de 10 dias, com a biodegradação atingindo 10%.

TESTE DA GARRAFA FECHADA

O teste da garrafa fechada procede da seguinte maneira. Uma quantidade predeterminada da substância a ser testada é adicionada a uma solução mineral salina determinada. A solução é inoculada com microorganismos provenientes de esgoto e, então, dispersados em garrafas fechadas. As garrafas são incubadas no escuro à $20 +/ - 1^\circ\text{C}$ e periodicamente verificadas para se medir a quantidade de oxigênio dissolvido. A

demanda de oxigênio é calculada e comparada com a demanda teórica ou química da substância testada.

TESTE DA PLACA DE PETRI

Este teste é utilizado nos EUA (ASTM), Alemanha (DIN), França (AFNOR), Suíça (SN) e em padrões internacionais (ISO) (Tabela 1). O princípio deste método envolve colocar A superfície do material a ser testado ($2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$) em contato com a superfície de Agar com sais minerais numa placa de Petri, que não contém fonte adicional de carbono. As superfícies da substância testada e do agar são pintadas com uma mistura inoculante padronizada de um fungo ou bactéria conhecida (Tabela 2). As placas de Petri são seladas e incubadas a uma temperatura constante entre 21 a 28 dias. O material testado é então examinado pela quantidade de crescimento de microorganismos em sua superfície e então dá-se uma porcentagem desse crescimento (Tabela 3). Quanto maior o crescimento na superfície, mais o material é intrinsecamente hábil para suportar o crescimento e mais provável é a sua falha em serviço.

Tabela 1: Normas utilizadas para teste de resistência de polímeros.

Table 1. Standards used for resistance testing of polymers

Title	Standard authority and member
Plastics: determination of behaviour under the action of fungus and bacteria	ISO 846
Basic environmental testing procedures for electronic equipment Test J, Mould growth	NFX41-514 BS2011 part 2.1 Test J
Resistance of plasticisers to attack by microorganisms	NFX41-513
Determination of the resistance of plastics to fungi and bacteria	DIN53 739
Standard practice for determination the resistance of synthetic polymeric material to fungi	ASTM G21-70
Standard practice for determining the resistance of synthetic polymeric materials to bacteria	ASTM G22-76
Standard practice for determining the resistance of synthetic polymeric materials to algae	ASTM G29-75

Notes: BS—British Standards Institute, DIN—German Standards Institute, ISO—International Standards Organisation, NFX—French Standards Institute.

Tabela 2: Cepas de fungos ou bactérias em testes de resistência de polímeros.

Table 2. Test strains of fungi and bacteria used for resistance testing of plastics

Test strain	Culture collection number	Standard
<i>Aspergillus niger</i>	IMI 17454	BS 2011 Part 2.1
	IMI 45551	ISO 846
	IMI 91855	ASTM G21-70
<i>Aspergillus terreus</i>	IMI 45543	BS 2011 Part 2.1J
<i>Aureobasidium pullulans</i>	IMI45553	BS 2011 Part 2.1J
<i>Chaetomium globosum</i>	IMI 145194	ISO 846
	IMI 45550	ASTM G21-70
		ISO 846
<i>Paecilomyces variotii</i>	IMI 108007	BS 2011 Part 2.1J
<i>Penicillium funiculosum</i>	IMI 114933	ISO 846
		BS 2011 Part 2.1J
		ISO 846
<i>Penicillium ochrochoron</i>	IMI 61271i	BS 2011 Part 2.1J
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>	IMI 49528	BS 2011 Part 2.1J
<i>Trichoderma viride</i>	IMI 45553i	BS 2011 Part 2.1J
		ASTM G21-70
		ISO 846

Tabela 3: Esquema de ranking baseado na verificação visual utilizada pelo ISO 846.

Table 3. Rating scheme based on visual assessment used by ISO 846 for assessing fungal resistance of plastics

Visual assessment	Rating	Evaluation
No growth apparent even under the microscope	0	The material is not a nutritive medium for microorganism
Growth invisible or hardly visible to the naked eye but clearly visible under the microscope	1	The material contains the nutritive substances
Slight growth covering less than 25% of the specimen surface	2	The material is not resistant to fungal attack and contains nutritive substances
Growth covering more than 25% of the specimen surface	3	As for rating 2

MÉTODO DE CÂMARA AMBIENTAL

A câmara ambiental aplica-se a situações de alta umidade (>90%) que favorecem o crescimento microbiológico (preferencialmente de fungos). Tiras ou componentes pré-fabricados do material em teste são colocados no interior da câmara, e recebem um spray de uma mistura padrão inoculada por um fungo conhecido (Tabela 2) na ausência de nutrientes adicionais e é, então, encubado de 28 a 56 dias a uma temperatura constante. Uma verificação visual é realizada e uma classificação é dada baseada na quantidade de

crescimento sobre o material (Tabela 3). Este teste é particularmente severo e foi desenvolvido para simular os efeitos da alta umidade sobre os equipamentos eletrônicos e elétricos. O crescimento de fungos sobre um circuito integrado pode causar uma falha no sistema do computador, ou em um equipamento militar. Este teste é válido em se averiguar como os polímeros biodegradáveis irão se comportar sob condições extremas de serviço.

TESTE DE DECOMPOSIÇÃO NO SOLO

Os teste baseados nesta metologia, avaliam a exposição do material ao contacto com o solo. O material é enterrado em leitos de solo preparadas em laboratório; geralmente um composto de solo comercialmente disponível. Os leitos de solo são normalmente condicionadas por 4 semanas antes de seu uso e podem ser suplementadas com um fertilizante orgânico para favorecer o crescimento da flora microbial. Os leitos de solo com as amostras são incubados a uma temperatura constante de 28 dias a 12 meses. A umidade é normalmente de 20-30%. Isto assegura que o solo não fique “inundado” ou muito seco para a atividade microbiótica. Amostras são removidas para avaliação visual das diferenças ou utiliza-se microscopia ótica ou MEV, para averiguar os danos na superfície e procurar pela presença e natureza do crescimento microbiótico.

VIII-F) APLICAÇÕES

As aplicações de polímeros biodegradáveis estão focadas em 3 principais áreas: médica, agricultura e embalagens de bens de consumo. Alguns experimentos tornaram-se economicamente viáveis e estão sendo comercializados. As aplicações médicas, devido à sua natureza especializada, se desenvolveram mais rapidamente que as outras.

APLICAÇÕES MÉDICAS

Os plásticos biodegradáveis estão sendo desenvolvidos para atuarem como implantes cirúrgicos em cirurgias vasculares e ortopédicas, como matrizes implantáveis para a liberação controlada de medicamentos no interior do corpo, como suturas cirúrgicas absorvíveis, e como lentes de contacto. Recentemente, o termo biomaterial foi definido como um material utilizado em dispositivos de aplicação médica, que interage com sistemas biológicos. Biocompatibilidade é a habilidade do material em atuar com a

resposta apropriada para uma aplicação específica. Os biomateriais são utilizados geralmente, para os seguintes propósitos:

- a) para substituir tecidos que estão contaminados, como substitutos de juntas, válvulas de corações artificiais, reconstrução dental e lentes intraoculares;
- b) para auxiliar no reparo de tecidos, incluindo suturas, fraturas ósseas, ligamentos e tendões;
- c) para substituir parte, ou total funcionalidade dos órgãos, como em hemodiálises (substituição das funções dos rins), oxigenação (pulmões), parcial ou total assistência do coração (coração) e distribuição de insulina (pâncreas);
- d) para distribuição de drogas/medicamentos no corpo, tanto em locais demarcados (exemplo: diretamente no tumor) ou com taxas de distribuição sustentáveis (insulina, contraceptivos).

Suturas Cirúrgicas:

O tecido danificado que resulta em perda de integridade estrutural, ou a fratura de um osso, pode ou não, ser capaz de se curar sem nenhuma assistência. A inserção de alguns materiais ou dispositivos para segurar as partes unidas, pode facilitar o processo de cura.

Uma vez que a cura está completa, a sutura torna-se redundante e pode implicar limitações indesejáveis nos tecidos já curados. É preferível remover o material do local, tanto física, como por degradação.

Suturas sintéticas absorvíveis foram desenvolvidas a partir da década de 60, e por causa da biocompatibilidade com os tecidos, eles são amplamente utilizados em cirurgias traqueobronquiais, bem como em cirurgias em geral. Poliglicolídio (PGA), poli(L-lactídeo) (PLA) e seus copolímeros, e poligalactina são os mais populares e os comercialmente disponíveis. Para uma sutura monofilamentosa, PGA ou PLA são muito rígidos e inflexíveis. Os mais flexíveis polidioxanonas e poligliconatos podem ser usados como suturas devido aos seus baixos módulos de flexão. Além disso, copolímeros de L-lactídeos e ϵ -caprolactona (poli(CL-LA)) são materiais elastoméricos bio-absorvíveis, cujas aplicações médicas estão sendo estudadas.

Dispositivos para fixação de ossos:

Apesar da fixação por metal em tratamentos de fratura de ossos imobilizados ser um procedimento realizado com sucesso, osso cortical e aço possuem diferentes propriedades mecânicas. O módulo de elasticidade do osso é apenas 1/10 da do aço implantado enquanto que a resistência à tração é 10 vezes menor. Além disso, a remoção de implantes metálicos pode resultar no enfraquecimento do osso com o perigo de refratura. Implantes biodegradáveis também reproduzem o processo dinâmico de cura da fratura (com a diminuição do peso do material). E depois de meses, todo o material terá desaparecido por completo, não havendo a necessidade de uma segunda cirurgia. PGA, PLA, polidioxanona e PHD são os polímeros biodegradáveis mais utilizados nessa aplicação.

Prevenção de adesão:

A adesão dos tecidos após uma cirurgia ocasionalmente causa sérias complicações. Os materiais que evitam a adesão dos tecidos devem ser flexíveis e duros o suficiente para providenciarem uma resistente cobertura sobre o tecido traumatizado, e deve ser biodegradável e re-absorvível após a regeneração completa do tecido danificado.

Pele artificial:

Para o tratamento de queimaduras, substitutos da pele ou coberturas de ferimentos feitos de materiais poliméricos estão sendo desenvolvidos recentemente. Até agora, a maioria das peles artificiais comercializadas utiliza os polímeros biodegradáveis colágeno, queratina e poli(L-leucina), que são polímeros degradáveis por enzimas.

Durante o desenvolvimento de peles artificiais baseadas em colágeno, notaram-se algumas características indesejáveis, como a indução de formas alongadas de fibroblastos aumentando a expressão dos genes de colagenase em *fibroblasts*.

O desenvolvimento de peles artificiais híbridas também é um alvo importante na engenharia biomédica. Isso significa uma combinação de polímeros sintéticos e culturas celulares para formar um compósito sintético-biológico.

Sistemas de distribuição de drogas:

Uma nova dimensão para utilização de materiais poliméricos como dispositivos de liberação de drogas, envolve a incorporação da biodegradabilidade no sistema. Um grande número de polímeros degradáveis é potencialmente utilizável para este propósito, incluindo as substâncias sintéticas e naturais. Os métodos convencionais de liberação de drogas/medicamentos por comprimidos ou injeções, apresentam algumas limitações.

Entre as várias soluções para estes problemas, destaca-se o sistema de distribuição por liberação controlada da droga, em que a droga é liberada a uma taxa premeditada e constante, e com a possibilidade de atingir um determinado local. Polímeros degradáveis, como poli(ácido láctico) e *poly(ortho-ester)* são utilizados em sistemas de distribuição de medicamentos. Alguns polímeros solúveis podem ser utilizados como carreadores de drogas com alvos determinados.

APLICAÇÕES NA AGRICULTURA

Desde a introdução de filmes plásticos nas décadas de 30 e 40 para coberturas de estufas e de plantações e na borrifagem de agrotóxicos, as aplicações de polímeros na agricultura têm crescido com uma alta taxa. Todas as classes principais de polímeros, isto é, plásticos, coberturas, elastômeros, fibras e polímeros solúveis em água, são utilizados em aplicações que incluem a liberação controlada de pesticidas ou nutrientes, condicionamento do solo, cobertura de sementes, plantações em gel e proteção de plantas. Contudo, os plásticos degradáveis são de grande interesse como as coberturas do solo nas plantações e receptáculos para plantações. Biodegradabilidade completa, como na compostagem, também é interessante na medida em que permite que plásticos degradáveis, se combinem com outros materiais biodegradáveis e sejam convertidos em material para a fertilização do solo.

Coberturas de plantações:

As coberturas de plásticos nas plantações permitem que o agricultor utilize filmes plásticos para auxiliar no crescimento das plantas e depois seja fotodegradada nos campos, evitando custos com sua remoção. Os filmes plásticos são desejáveis, pois eles conservam a umidade, reduzem as pragas e aumentam a temperatura do solo,

melhorando a taxa de crescimento das plantas. A eliminação de pragas e a diminuição da compactação do solo pelo uso das coberturas eliminam a necessidade de cultivo em estufa, logo, evita-se também os danos nas raízes ou a eventual morte das plantas por replantio. Requerimentos de fertilizantes e de água também são reduzidos.

Polietileno transparente é mais eficiente em concentrar calor que os filmes pretos ou cinzas: a temperatura do solo pode aumentar 5,5°C sob filmes transparentes, enquanto que aumenta apenas 1,7-2,7°C, sob filmes pretos. Há também a diminuição das perdas de calor por radiação durante a noite. Mas, se deixar os filmes convencionais no campo, cria-se uma série de problemas durante a colheita ou durante as operações de cultivo do próximo ano. A remoção e o descarte são caros e inconvenientes. Geralmente, os plásticos utilizados para este fim contêm aditivos sensíveis à luz, que podem causar a fotodegradação do material.

Os plásticos utilizados como filmes de coberturas são geralmente os PELD, PVC, polibutileno ou copolímeros de etileno com acetato de vinila. Filmes de Poli(ácido láctico) e PVA são degradados diretamente por microorganismos do solo, enquanto que a adição de ferro ou cálcio acelera a quebra do PE.

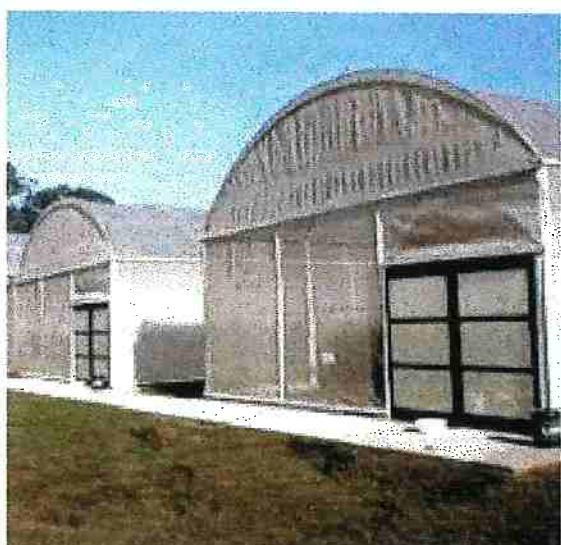


Figura 3: Exemplos de aplicações de PLA na agricultura, como cobertura de plantações.

Liberação controlada de produtos químicos:

A liberação controlada é um método em que produtos químicos biologicamente ativados são disponibilizados para uma determinada espécie, a uma taxa específica, por um período de tempo pré-determinado. O polímero serve primeiramente para controlar a taxa de liberação, mobilidade e períodos de eficácia do componente químico. A principal vantagem das formulações de liberação controlada é que menores quantidades de químicos são utilizados para um determinado período de tempo; com isso, diminui-se o impacto sobre as espécies ao seu redor e limitando a volatização e degradação. A natureza macromolecular do polímero é a chave para limitar as perdas químicas por esses processos.

Sistemas físicos que incorporam substâncias químicas da agricultura incluem microcápsulas, blendas, dispersão no plástico, laminados, fibras e membranas. Modelos cinéticos de liberação foram desenvolvidos para cada tipo de dispositivo.

Uma das maiores aplicações da tecnologia da liberação controlada na agricultura é com os fertilizantes de Uréia, uma fonte significante de nitrogênio que reage facilmente com formaldeído para formar um polímero. A hidrólise subsequente do polímero libera uréia. Além disso, é um sistema de liberação controlada simples e barato.

Sacos para mudas agrícolas:

Um pequeno nicho para plásticos degradáveis é o uso de policaprolactona para pequenas plantações com containers. Esses containeres para plantação são utilizados para o plantio automatizado de árvores. Em 6 meses dentro do solo, percebeu-se que a policaprolactona tinha sido parcialmente biodegradada resultando numa perda de 48% em peso, e de 95% em 1 ano.



Figura 4: Exemplo de aplicação de PLA em sacos para mudas agrícolas.

EMBALAGENS

As características físicas dos polímeros para embalagens são fortemente influenciadas pela estrutura química, peso molecular, cristalinidade e condições de processamento do polímero utilizado. As características físicas necessárias para embalagens dependem do que vai ser embalado, bem como o meio em que ele vai ser armazenado.

O desafio em se desenvolver embalagens biodegradáveis é a de combinar polímeros que são biodegradáveis em filmes laminados ou blendas que possuam propriedades tão boas quanto encontradas em laminados sintéticos.

Pullulan é composto primeiramente de unidades de *molotrise* conectadas por α -1,6 ligações. É produzido por alguns fungos como um composto secundário extracelular resultante do metabolismo. Pullulan está sendo comercializado como fonte alimentícia no Japão devido à sua origem natural e foi aprovada para embalagens de comida. É um polímero solúvel em água que produz filmes transparentes que apresentam baixa permeabilidade ao oxigênio.



Figura 5: Exemplos de aplicações de PLA em embalagens.

Um exemplo de embalagens de alimentos é a de cobertura de itens alimentícios com pullulan e utilizar PHBV como embalagem externa, pois possui boa flexibilidade e é uma barreira à umidade. A produção de um filme de pullulan e PHBV é viável, pois ambos os polímeros podem ser fundidos sob condições determinadas de umidade. A adição de pullulan ao PHBV pode reduzir a permeabilidade do oxigênio e aumentar a

biodegradabilidade da blenda devido ao aumento da área superficial do PHBV exposto, seguido da rápida remoção do pullulan, devido à sua solubilidade à água.

As embalagens baseadas em PLLA sob considerações incluem sacolas para supermercado e de lixo, cobertura de fraldas, anéis plásticos de 6 latas e embalagens de lanches de *fast-food*.

VIII-G) AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE NO IPT

Dada a necessidade de se comprovar a biodegradabilidade nos produtos e formulações desenvolvidas, um dos métodos em implantação nos nossos laboratórios baseia-se no teste de Sturm. Neste teste, uma substância orgânica é submetida à metabolização por uma cultura mista de microrganismos oriundos do meio ambiente. Tal substância é oferecida como única fonte de carbono e energia, numa solução nutritiva mineral definida. Pela ação das vias metabólicas dos microrganismos (Figura 6), esta fonte de carbono pode ser totalmente consumida, transformando-se em gás carbônico (CO_2) e água .

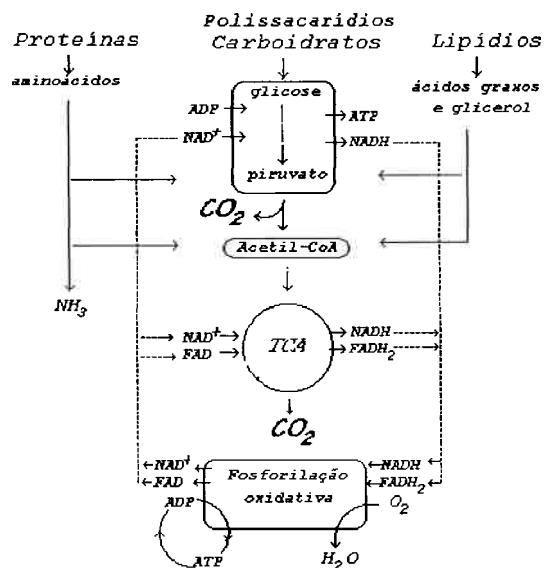


Figura 6: Biodegradação de metabólitos complexos até CO_2 e água.

A partir da composição carbônica inicial do material exposto, pode-se prever quanto de CO_2 será formado no caso de biodegradação total. Uma massa conhecida da amostra é colocada em um frasco estéril contendo solução nutritiva. Inocula-se o frasco

com uma concentração padronizada de microrganismos oriundos de solo, água, etc. Controla-se a qualidade do ar de entrada no sistema para eliminar a presença de CO_2 . Na saída do sistema, que deve ser livre de vazamentos, faz-se a coleta e medida do CO_2 produzido ao longo do tempo (Figura 7). As medidas de CO_2 podem ser realizadas por titulometria, bem como por analisador de gases por infravermelho ou cromatografia de fase gasosa.

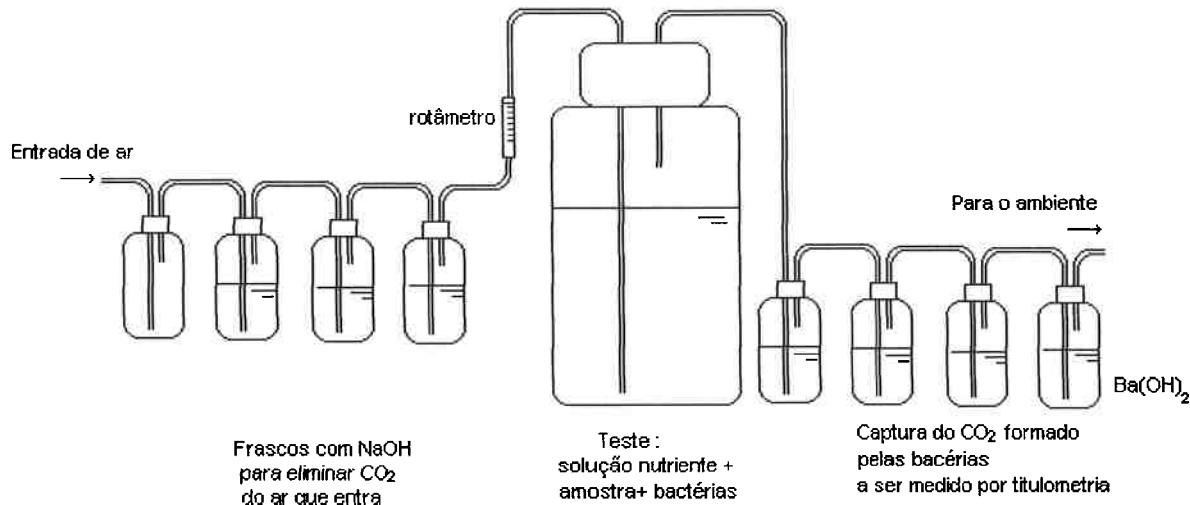


Figura 7: Desenho esquemático do teste de biodegradabilidade pela medida do CO_2 formado.

Ao final do teste, avalia-se a porcentagem de CO_2 desprendida comparando-a aos valores teóricos previstos (Figura 8). Será considerado biodegradável aquela substância cuja porcentagem de CO_2 desprendido atingir no mínimo 70% do valor teórico em um período de 28 dias.

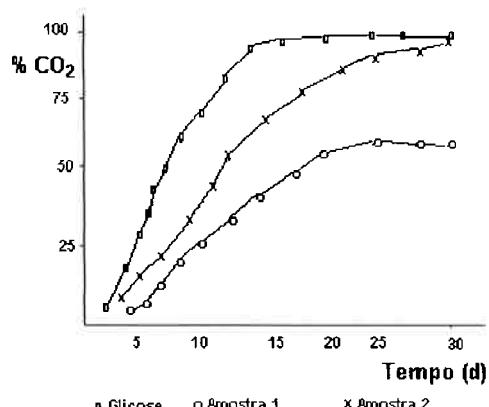


Figura 8: Apresentação dos resultados do teste, tendo como controle a glicose, amostra 1 (não biodegradável) e amostra 2 (biodegradável).

VIII-H) DEGRADAÇÃO E CO-POLÍMEROS DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

DEGRADAÇÃO EM MEIO BIÓTICO E ABIÓTICO

A degradação em meio biótico e abiótico do Poli(L-lactideo) (PLLA) foi estudada por Khabbaz et al, utilizando-se de pirólise-cromatografia gasosa-espectrometria de massa (Py-GC-MS). Uma cultura mista de microorganismos foi utilizada como meio biótico. Cromatografia de permeação em gel (SEC), Cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram utilizados para monitorar a degradação e os mecanismos de degradação.

Diferenças de pH, peso molecular, estrutura superficial e mecanismos de degradação foram notados entre as amostras degradadas em meio biótico e abiótico.

A seguir, as conclusões que foram obtidas deste experimento:

- Baseado nos resultados do Py-GC-MS, a diminuição da razão de meso-lactídeos por L-lactídeos no meio biótico mostram a preferência dos microorganismos pela forma L da ácido láctico e ácido lactoil-láctico ao invés da forma D do ácido láctico, que influencia a formação de meso e (D) ou (L) lactídeos durante a pirólise.
- Ocorrem diferentes mecanismos de degradação no meio biótico e no meio abiótico. Com base nos resultados do SEC, o aumento da polidispersão e a diminuição mais rápida do Mn que do Mw na amostra degradada no meio biótico, explicam a degradação próxima do fim das cadeias nas mesmas. Por outro lado, nas amostras degradadas em meio abiótico, a polidispersão é aproximadamente 2, o que indica uma degradação ao acaso nesta amostra (Figura 9).

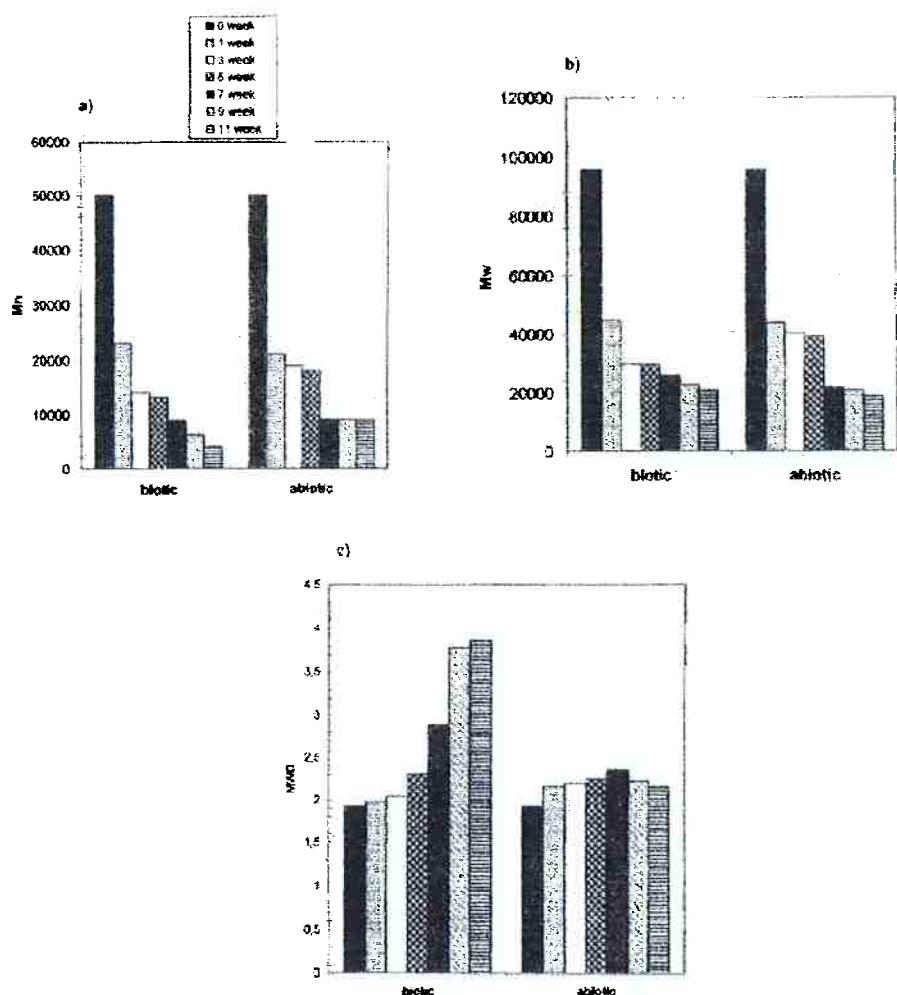


Figura 9: Alterações no: (a) Mn, (b) Mw e (c) Polidispersão das amostras do meio biótico e do meio abiótico.

- Os resultados do MEV indicam que no meio biótico, a degradação ocorre principalmente na superfície da amostra. Estes resultados também confirmam a que a degradação no meio abiótico é mais rápida no interior que no exterior da amostra (Figura 10).

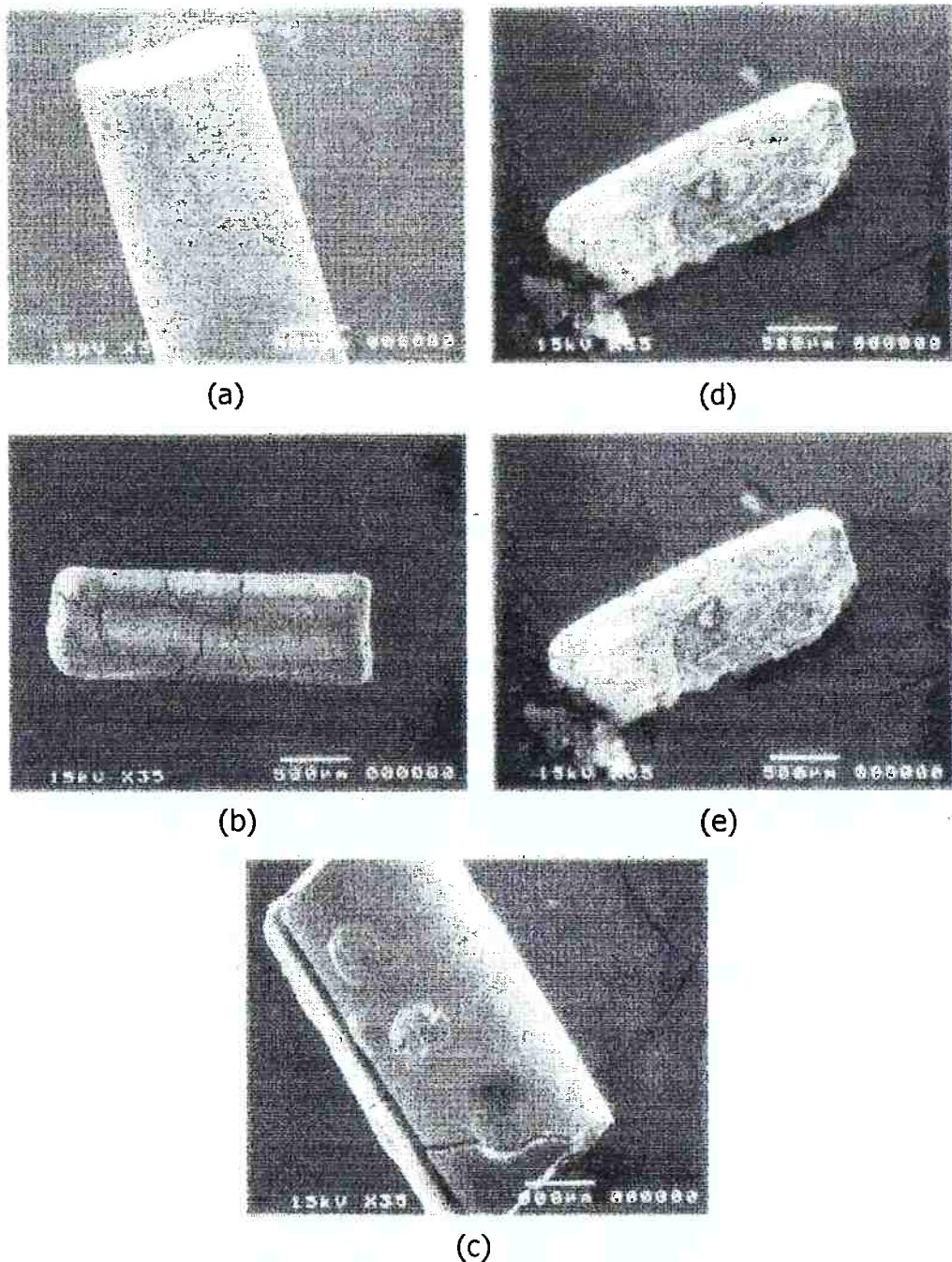


Figura 10: MEV das amostras degradadas em meio biótico e abiótico. (a) superfície de uma amostra sem degradação, (b) amostra do meio biótico após 11 semanas, (c) amostra de meio abiótico após 11 semanas, (d) secção transversal da amostra do meio biótico após 11 semanas, (e) secção transversal da amostra do meio abiótico após 11 semanas.

- Dados do Py-GC-MS e SEC indicam que a degradação foi mais rápida nas amostras degradadas no meio biótico que nas do meio abiótico.

CO-POLÍMEROS EM BLOCO

Uma comparação nas propriedades térmicas de duas classes de copolímeros em blocos de poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA) foi estudada por Penco e colaboradores. Estão descritos os resultados da calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica de copolímeros contendo segmentos de Poli(etileno glicol) (PEG) ou Poli(ϵ -caprolactona) di-hidroxi-terminado com terminações em diol (PCDT). A influência da estrutura química e o comprimento do PEG e PCDT na estabilidade térmica, grau de cristalinidade e temperatura de transição vítreia (Tg) é discutida.

À seguir, as conclusões obtidas:

- As propriedades calorimétricas e a cristalinidade dos PLGA-PEG's e PLGA-PCDT's são largamente afetadas pelo tipo de diol (PEG ou PCDT) envolvidos e seu comprimento. Notou-se uma maior compatibilidade do PLGA com os blocos de PEG que com os blocos de PCDT, apesar que essa compatibilidade decresce com o peso molecular do diol.
- O comportamento hidrolítico desses materiais é fortemente dependente da hidrofilicidade e cristalinidade dos diols oligoméricos. Menores tempos de degradação foram observados em PLGA-PEG, com o aumento do comprimento do PEG, enquanto que uma direção oposta foi exibida pelos PLGA-PCDT's hidrofóbicos.
- Considerando a biocompatibilidade dos materiais constituintes dos polímeros de PLGA, PEG e Poli(ϵ -caprolactona), a possibilidade de se modular a taxa de degradação, e a estabilidade térmica como sendo similar com a do PLGA, pode-se concluir que os copolímeros em blocos de PLGA-PEG e PLGA-PCDT parecem ser uma promissora classe de materiais biodegradáveis com grande potencial de utilização no setor médico, com uma gama de utilizações bem maior que a do PLGA.

IX) O POLI (ÁCIDO LÁCTICO):

IX-A) PROCEDIMENTOS

Neste capítulo, explica-se um pouco da teoria existente por trás de todos os procedimentos experimentais realizados, tais como a polimerização, a copolimerização, as caracterizações por FTIR, DSC e viscosimetria capilar.

POLIMERIZAÇÃO

Produziu-se Poli(ácido láctico) pela poliesterificação direta do ácido láctico em solução, utilizando catalisadores como ácido sulfúrico e óxido estanhoso, como mostrado na Figura 11. Um esquema do procedimento utilizado para a polimerização está mostrado na Figura 12.

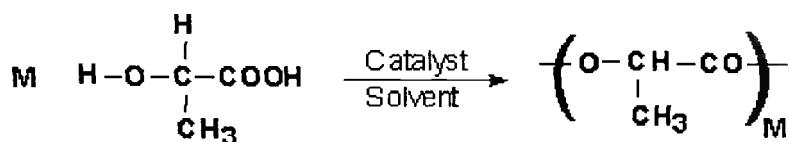


Figura 11: Polimerização do ácido láctico.

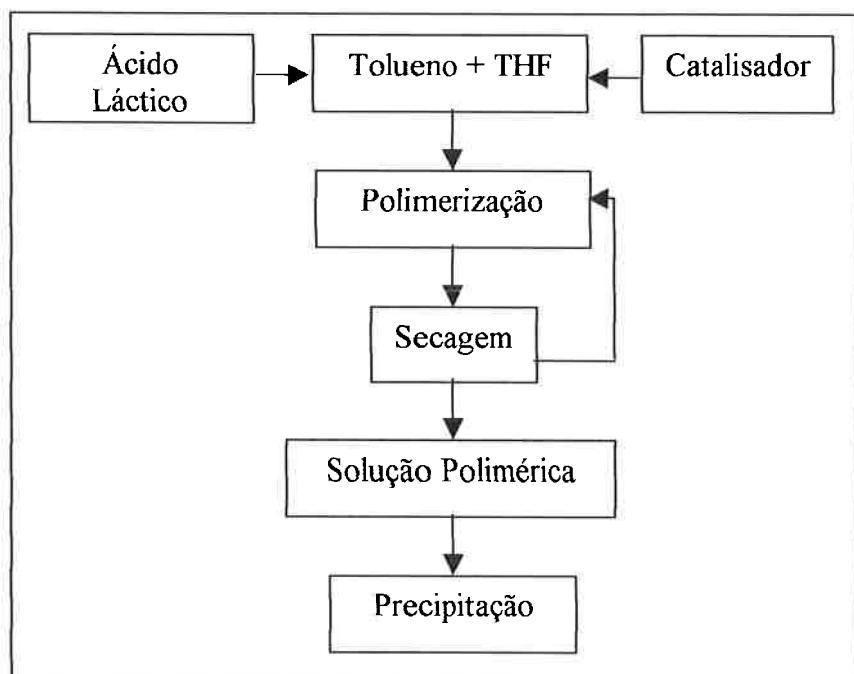


Figura 12: Esquema do processo de polimerização.

Apesar das boas propriedades mecânicas do poli(ácido láctico) como um termoplástico, o custo relativamente alto do intermediário lactídeo dificulta a possibilidade de comercialização. Descreve-se na literatura que para se obter uma alta massa molecular, deve-se realizar a purificação do polímero entre as várias etapas de recristalização. Além disso, poli(ácido láctico) puro apresenta degradação térmica visível durante o processo de fusão com significativa redução da massa molecular, devido ao seu alto grau de cristalinidade.

Assim, a produção de poli(ácido láctico) em grande escala deve ser orientado da seguinte forma:

- Produção do polímero pela direta polimerização do ácido láctico;
- Determinação das correlações entre a massa molecular do polímero com suas propriedades tecnológicas;
- Preparação de novas estruturas de copolímeros que resulte na melhora da propriedades químicas, físicas e mecânicas em função do grau de polimerização.

Os compostos químicos utilizados foram: ácido láctico L (88% em água) com 99% de puridade óptica, gentilmente doado pela Purac-Sintese; THF e tolueno PA, utilizados como solventes; ácido sulfúrico concentrado e óxido estanhoso, utilizados como catalisadores.

COPOLIMERIZAÇÃO

A copolimerização entre o ácido láctico e o PEG ocorre com a ligação da Hidroxila terminal do ácido láctico com o Hidrogênio da hidroxila terminal do PEG, resultando numa molécula de água e no copolímero em bloco, como pode ser visualizado na Figura 13.

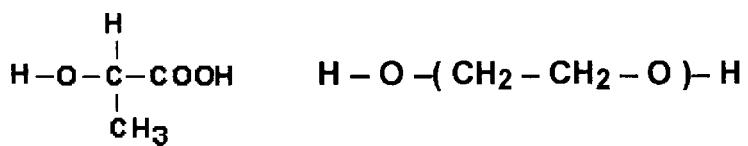


Figura 13: Cadeias moleculares do ácido láctico (esquerda) e do PEG (direita).

A reação de copolimerização foi muito parecida com a de polimerização do PLA. Os regentes utilizados foram: ácido láctico e poli(etileno glicol) (PEG), tolueno e n-metil-pirolidona como solventes e óxido estanhoso como catalisador. A proporção em massa de (ácido láctico : PEG) foi de 4 : 1. Esta reação foi realizada em circuito fechado, com refluxo dos solventes, como mostra a Figura 14 abaixo.

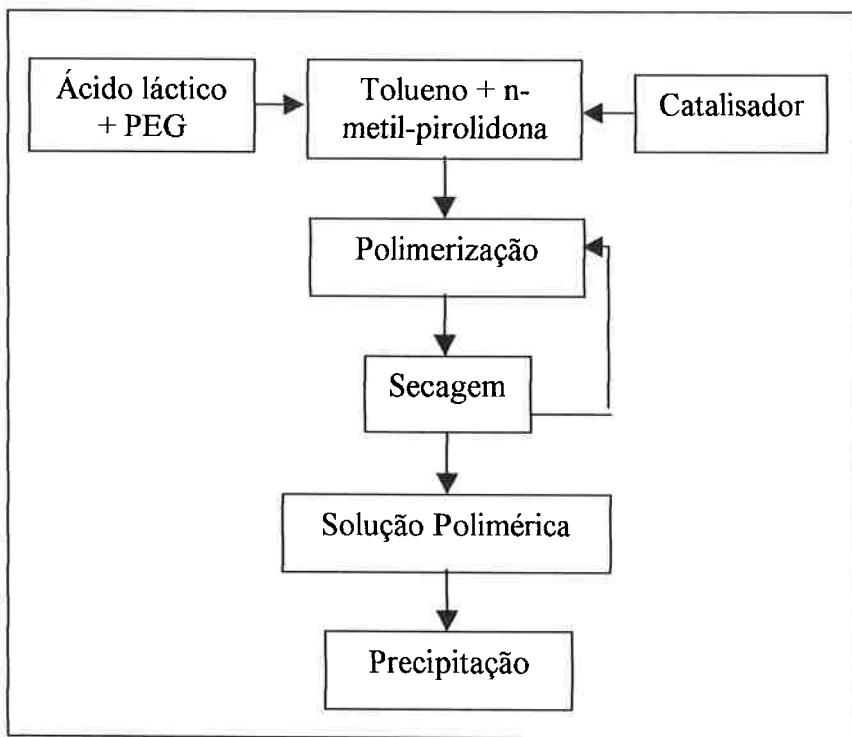


Figura 14: Esquema da copolimerização em bloco de PLA-PEG.

CARACTERIZAÇÃO POR FTIR

O infravermelho é a porção do espectro eletromagnético que se estende desde os raios visíveis até a região das microondas. Ele é medido em unidades de freqüência ou comprimentos de onda. No infravermelho, a freqüência é usualmente expressa em unidades de número de onda, ou o inverso de centímetros (cm^{-1}), que é a quantidade de ondas por centímetro. O comprimento de onda é expresso em micra (10^{-3} mm), abreviando μ . A freqüência, f , e o comprimento de onda, λ , estão relacionados pela equação $f * \lambda = c$, onde a freqüência é definida como ciclos por segundo e c é a velocidade da luz ($3 \cdot 10^{10}$ cm/s). O número de onda, ν , é definida como o inverso do comprimento de onda ($\nu = 10^4 / \lambda$). O produto de ν e c , resulta na freqüência em ciclos/segundos. A região do infravermelho se estende de 0,75 μ até quase 1 mm; mas os

comprimentos mais utilizados em Química vão de 4000 a 400 cm⁻¹ (2,5 - 25 μ .), denominado de região "fundamental".

Todas as moléculas são feitas de átomos, que estão unidos por ligações químicas. Esses átomos vibram, em relação aos outros ao seu redor, o que faz com que essas ligações se assemelhem a molas que conectam os átomos. Cada molécula tem sua freqüência de vibração específica, mas diferentes moléculas possuem diferentes vibrações. A freqüência dessas vibrações é da mesma grandeza que a freqüência do infravermelho na radiação eletromagnética.

Em se tratando de uma síntese complexa, a análise por infravermelho pode ser utilizada para a determinação da identidade e da pureza dos reagentes, determinação do rendimento percentual, para a verificação de qualquer alteração em qualquer material. Além disso, não se corre o risco de não se ter material suficiente para o próximo estágio do experimento, pois a análise de infravermelho é não-destrutiva e a amostra é recuperável.

Instrumentação

Os instrumentos de infravermelho medem o espectro vibracional de uma amostra através da passagem de um feixe de radiação infravermelha por ela e gravando quais comprimentos de onda foram absorvidos e qual a sua extensão. Como a quantidade de energia absorvida é função do número de moléculas presentes, o instrumento de infravermelho nos fornece informações qualitativas e quantitativas. O espectro gravado é uma propriedade fundamental da molécula e pode ser usado tanto para caracterizar a amostra como para determinar a sua concentração.

Análise Qualitativa

O espectro de infravermelho de um composto químico é uma propriedade física sua característica, a análise por infravermelho se faz freqüentemente pela determinação de seu espectro na região de "impressão digital" do composto. Por comparação de espectros de um material conhecido com outro desconhecido, estabelece-se uma prova de identidade quando ambos são idênticos.

O espectro de infravermelho contém informações básicas sobre a composição e estrutura de um composto. Compostos orgânicos, por exemplo, podem conter grupos como $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CO}$, $-\text{CN}$, etc... Esses grupos possuem freqüências de absorção características no infravermelho e não são relativamente afetadas pelo restante da molécula. Quando elas são afetadas, informações adicionais sobre sua estrutura também podem ser obtidas. Logo, um composto desconhecido pode ser caracterizado através da observação da presença das freqüências de absorção associada a determinados grupos.

Os gráficos que correlacionam espectro-estrutura providenciam a chave para a localização de bandas de absorção características para os grupos funcionais mais comuns. Com eles, o pesquisador pode rapidamente determinar grosseiramente, aspectos característicos de bandas correspondentes a grupos funcionais de um composto desconhecido podem auxiliar na redução do número de possibilidades, facilitando a busca por um espectro mais próximo. Se, contudo, o pesquisador não tiver acesso a um espectro de referência para comparar com o do composto desconhecido, ele pode ser identificado através da análise do grupo funcional em conjunto com algumas propriedades físicas e químicas facilmente determinadas, tais como ponto de fusão, ponto de ebulação e solubilidade.

Análise Quantitativa

Outra utilidade importante do infravermelho é a análise quantitativa de misturas químicas. Como a intensidade de uma banda de absorção é proporcional a concentração do componente que a causa, a quantidade de um determinado composto presente na amostra pode ser determinada por comparação da intensidade daquela banda com a sua intensidade observada em um espectro de uma amostra de concentração conhecida.

Usualmente, os espectros de algumas amostras de concentração conhecida de um determinado composto são obtidos para proverem uma curva de trabalho de absorbância versus concentração, a partir do que a concentração de uma amostra desconhecida possa ser facilmente determinada. O espectro de uma mistura é usualmente a superposição dos espectros dos componentes puros. Comprimentos de onda de absorção de cada componente são escolhidos e a transmitância da amostra nos comprimentos de onda escolhidos são medidos e relacionados com a concentração do componente.

CARACTERIZAÇÃO POR DSC

Toda vez que um material modifica o seu estado físico, como na fusão e ou na transição da forma cristalina para amorfia; ou quando ele reage quimicamente, calor é absorvido ou liberado. Muitos processos podem ser iniciados simplesmente pelo aumento da temperatura do material.

Calorímetros de varredura diferencial são desenvolvidos para determinar as entalpias desses processos através da medição da diferença de fluxo de calor necessária para manter a amostra do material e uma referência inerte à mesma temperatura. Essa temperatura é geralmente programada para varrer uma faixa de temperatura por aumento linear a uma taxa pré-determinada.

A aparelhagem também pode ser utilizada para se medir a capacidade calorimétrica, emissividade térmica e a pureza das amostras sólidas.

Teoria

No DSC, a amostra e a referência são aquecidas e resfriadas com aquecedores individuais.

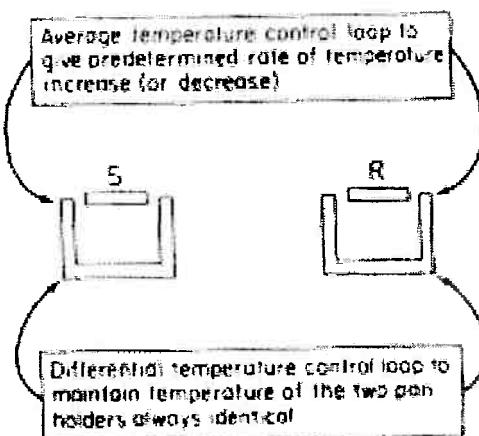


Figura 15: Representação esquemática dos fluxogramas dos controles do DSC.

Isso torna possível a utilização do princípio de equilíbrio zerado. É conveniente pensar no sistema dividido em 2 loops controlados, mostrados esquematicamente na

Figura 15. Uma é para o controle da média da temperatura, para que a temperatura, T_p , da amostra e da referência seja aumentada a uma taxa pré-determinada. O segundo loop garante que se uma diferença de temperatura se desenvolver entre a amostra e a referência (devido a uma reação endotérmica ou exotérmica da amostra), a energia fornecida é ajustada para remover essa diferença. Este é o princípio do equilíbrio zerado. E mais, a temperatura do porta-amostra é sempre mantida a mesma que a do porta-referência por ajuste contínuo e automático dos aquecedores. Um sinal, proporcional a diferença entre o calor fornecido para a amostra e o para a referência, dH/dt , é registrado. Na prática, é também registrada a temperatura média da amostra e da referência.

A Figura 16 mostra um gráfico idealizado do diferencial de calor fornecido, dH/dt , versus temperatura, T (ou tempo t), no mesmo eixo.

A técnica mais utilizada é a de que as massas térmicas do porta-amostra e do porta-referência são mantidas em um mínimo, as resistências térmicas são reduzidas ao máximo possível para gerar um alto ganho no loop diferencial. Essas medições asseguram que o tempo de resposta do sistema seja o menor possível. Conseqüentemente, assumindo-se que os portas amostra e referência estarão sempre à mesma temperatura, T_p , é válida. A resposta do sistema depende das resistências térmicas entre suportes e o meio que os circundam, R (Figura 17), mas iso não é afetado pela mudança da amostra. E também, para uma pequena quantidade de amostra em contacto direto com sua "panela", a resistência térmica da amostra e da panela, R_s , é muito baixa uma taxa moderada de varredura, se comparada com a resistência entre a panela e o suporte, R_o .

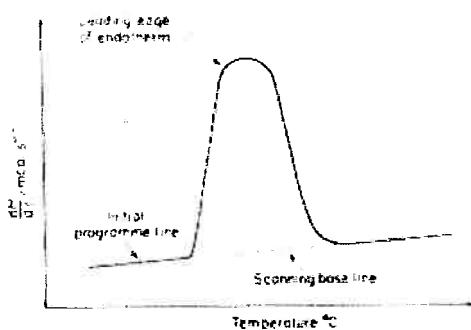


Figura 16: Termograma ideal de DSC.

THERMOCHEMISTRY AND THERMODYNAMICS

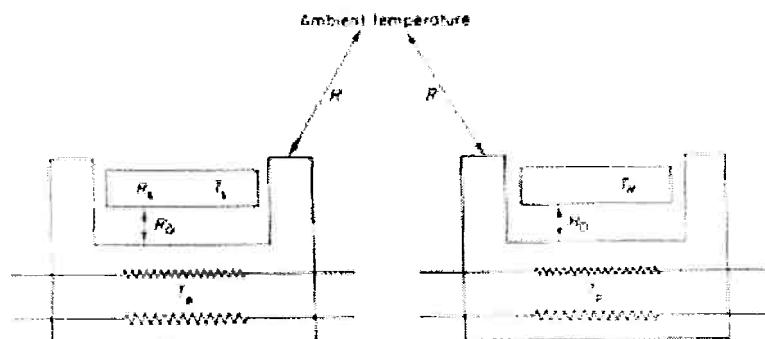


Figure 1.4 Thermal resistances in the DSC system. (From Ref. 18, by courtesy of the Perkin Elmer Corporation.)

Figura 17: Resistências térmicas do sistema de um DSC.

A amostragem

O método de encapsulação de amostras mais utilizado é o que utiliza uma “panela” de alumínio com uma “tampa”, que pode ser grampeada no local. A aparência qualitativa do gráfico resultante será afetada pela configuração da amostra, mas não existem interferências na região do pico. Para otimizar a resolução e largura do pico, a superfície de contacto entre a “panela” e a amostra deve ser maximizado, isto é, deve-se utilizar discos finos, ou filmes, ou finos grãos.

O procedimento de grampear a amostra resulta em uma “panela” fortemente selada, mas não hermeticamente. Apesar disso, a introdução de panelas especiais para líquidos voláteis, que pode ser completamente selada, tornou possível a utilização do DSC em amostras líquidas e sólidos que possuem elevadas pressões de vapor.

CARACTERIZAÇÃO POR VISCOSIDADE

Quando o polímero se dissolve em um líquido, a interação entre os dois componentes estimula um aumento na dimensão do polímero de quando ele está no estado solvatado. Devido a grande diferença de tamanho entre o solvente e o soluto, as propriedades de fricção do solvente na mistura se alteram drasticamente, e ocorre um aumento da viscosidade que reflete o tamanho e a forma de um soluto dissolvido, mesmo

que em soluções diluídas. Isto foi reconhecido por Staundinger, em 1930, que encontrou uma relação empírica entre a magnitude relativa do aumento da viscosidade e a massa molecular do polímero.

Um dos métodos mais simples de se examinar esse efeito é por viscosimetria capilar. Mostrou-se que a razão do tempo de fluxo de uma solução polimérica t pelo tempo de fluxo de solvente puro t_0 , é exatamente igual a razão das viscosidades (η / η_0) se as densidades são iguais. Essa última aproximação se torna razoável para soluções diluídas e resulta no valor da viscosidade relativa η_r .

$$\eta_r = (t / t_0) = (\eta / \eta_0)$$

Como essa viscosidade se aproxima de uma unidade, um valor mais útil seria a viscosidade específica:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0.$$

Mesmo em soluções diluídas, pode-se ter a ocorrência da interferência molecular, e então extrapola-se a η_{sp} a uma concentração zero, para se obter a medida da influência de um único novelo do polímero. Pode-se fazer esta extrapolação de duas maneiras, η_{sp} pode ser expressa como a quantidade reduzida (η_{sp} / c) e extrapolada para $c = 0$, de acordo com a relação:

$$(\eta_{sp} / c) = [\eta] + k' * [\eta]^2 * c,$$

em que o intercepto é a viscosidade intrínseca $[\eta]$ que é um parâmetro característico do polímero em um determinado solvente, k' é um fator dependente da forma, denominado de constante de Huggins, cujo valor é entre 0.3 e 0.9 para polímeros vinílicos em novelos estatísticos. A extrapolação alternativa utiliza a seguinte relação:

$$(\log \eta_r) / c = [\eta] + k'' * [\eta]^2 * c,$$

onde k'' é um outro fator dependente da forma.

Quando se mede $[\eta]$, as soluções devem ser filtradas para a remoção de quaisquer partículas, e então os tempos de fluxos do solvente e das soluções diluídas são anotados, quando os mesmos passam por viscosímetros de tubos em U, como o mostrado na Figura 18.

No viscosímetro em U, um volume conhecido da solução é pipetado para o bulbo D, através de A. A solução é então bombeada para E, por aplicação de pressão em A, com C fechado; a pressão é liberada e C é aberto para permitir que o excesso da solução

volte para D. A solução então flui através do capilar e corre pela parede do bulbo de volta para D. Essa elevação do nível da solução é a configuração que permite que a diluição seja continuada no interior de D, sem afetar o tempo t . A seguir, adiciona-se uma quantidade conhecida de solvente à solução em D, seguida de uma homogeneização, resultando na próxima concentração da série. O tempo de fluxo t , é o tempo que leva para que o menisco da solução passe de x para y, no bulbo E.

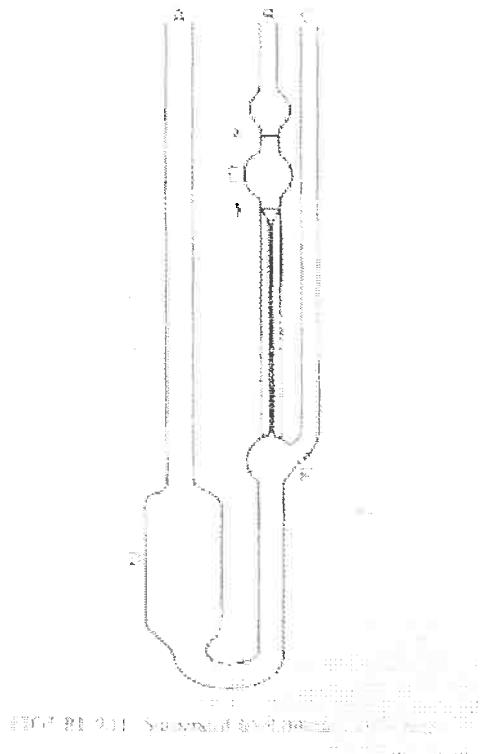


Figura 18: Viscosímetro em U.

Para um determinado sistema polímero - solvente, a uma dada temperatura específica, $[\eta]$ pode ser relacionado a M , segundo a equação de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K_v * M^\nu, \text{ onde}$$

K_v e ν podem ser determinados por calibração de algumas frações poliméricas de massa molecular conhecida, e uma vez que esses valores já foram determinados para o sistema, o valor de $[\eta]$ resultará em um M para uma fração desconhecida. Os valores de ν variam de 0,5 para um polímero dissolvido em um solvente-theta, a 0,8 para solventes muito bons para polímeros vinílicos lineares em novelos estatísticos, e valores típicos para alguns sistemas estudados por viscosidade e sedimentação são dados na Tabela 4. Os expoentes ν e b são indicativos da qualidade do solvente. Quando o solvente é ideal, isto é, um solvente-theta, tanto o ν quanto o b , valem 0,5; mas a medida que o solvente se

torna termodinamicamente melhor, e os desvios da idealidade aumentam, o valor de ν aumenta e o de b diminui.

Tabela 4: Comparação das constantes de viscosidade e de sedimentação e de expoentes para diversos sistemas polímero + solvente para as equações acima.

Polímero	Solvente	T (K)	10^2 Kv ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	ν	10^5 Ks (s^{-1})	b
Poliestireno	Ciclo-hexeno	295	1.63	0.68	3.85	0.42
	Clorofórmio	298	0.716	0.76	8.36	0.415
	Ciclo-hexano	308	8.6	0.50	1.50	0.502
Poli(α -metilestireno)	Ciclo-hexano	310	7.8	0.50	1.86	0.50
	Tolueno	310	1.0	0.72	4.02	0.43
Poli(acetato de vinil)	Butanona	298	4.2	0.62	9.8	0.38
Nitrato de celulose	Acetato de etila	303	0.25	1.01	0.304	0.29
Celulose	CADOXEN	298	250	0.75	19	0.40

IX – B) RESULTADOS E DISCUSSÃO

POLIMERIZAÇÃO

Como resultado da polimerização, obteve-se o poli(ácido láctico), um polímero muito rígido, que na temperatura ambiente possui o aspecto de um aglomerado de pó bem fino.

Durante a polimerização, o sistema solvente + polímero vai escurecendo, até que ao final, ele possui a coloração caramelo, como a de calda de açúcar caramelizada.

Notou-se que quando o solvente utilizado foi o THF, a coloração caramelo ficou muito mais escura, chegando muito próxima da coloração preta.

Mas logo que o polímero foi precipitado em metanol, ele adquiriu uma coloração bem mais clara, quase branca; e no caso do THF, ele fica ainda com uma cor caramelo. Essa precipitação foi realizada sob agitação, em um volume de metanol de aproximadamente 8 vezes o volume da solução contendo o polímero.

Análise por FTIR

Após a reação de polimerização, realizou-se a análise por infravermelho para identificar o composto formado e também para comparar as diferenças no produto final decorrentes das diferentes substâncias utilizadas na polimerização.

O espectro de FTIR do ácido láctico seco é mostrado na Figura 19, e bandas de absorção características puderam ser observadas: (1) grupos álcool *stretch* O-H em 3400 cm^{-1} , (2) grupos ácido carboxílicos *stretch* C=O em 1760 cm^{-1} , O-H em 3000 e C-O *stretch* em 1100 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} , e (3) grupos hidrocarbonetos *stretch* C-H em 2950 cm^{-1} e 2970 cm^{-1} .

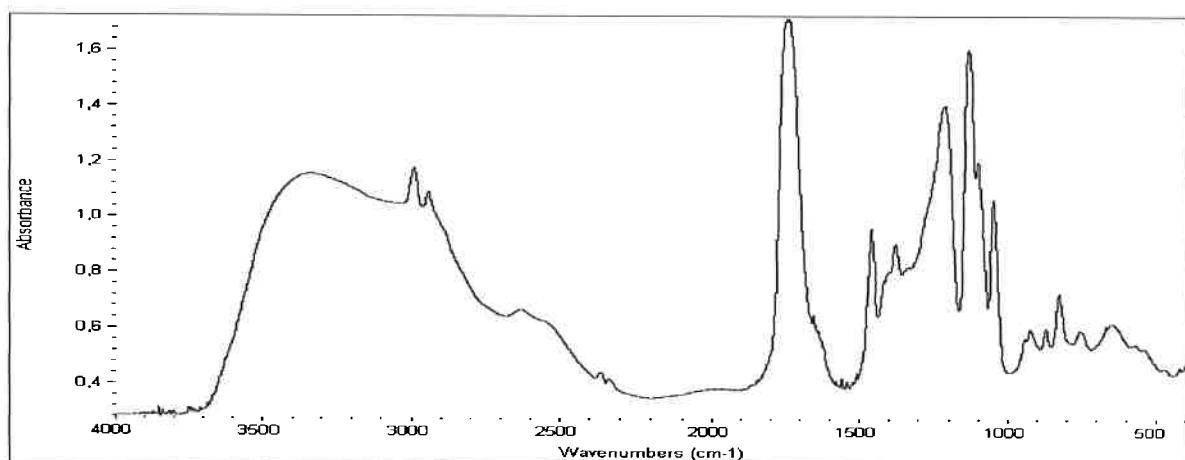


Figura 19: Espectro FTIR do ácido láctico.

A Figura 20 mostra os espectros dos poli(ácido láctico)'s. Percebe-se em ambos os espectros o desaparecimento das bandas largas devido ao grupo hidroxila de álcool e ao grupo hidroxila ácido, ainda que bandas pequenas devido a grupos terminais ainda sejam observadas.

Os polímeros obtidos utilizando diferentes catalisadores, possuem algumas diferenças no espectro de FTIR na região de impressão digital, o que pode ser atribuído às diferenças na microestrutura e cristalinidade. Os polímeros precipitados são muito cristalinos, como será mostrado pela análise de DSC. A densidade das amostras foram $1,25 \text{ g/cm}^3$ e $1,28 \text{ g/cm}^3$ para o poli(ácido láctico) por H_2SO_4 e SnO , respectivamente, comparado com $1,25 \text{ g/cm}^3$ retirado da literatura.

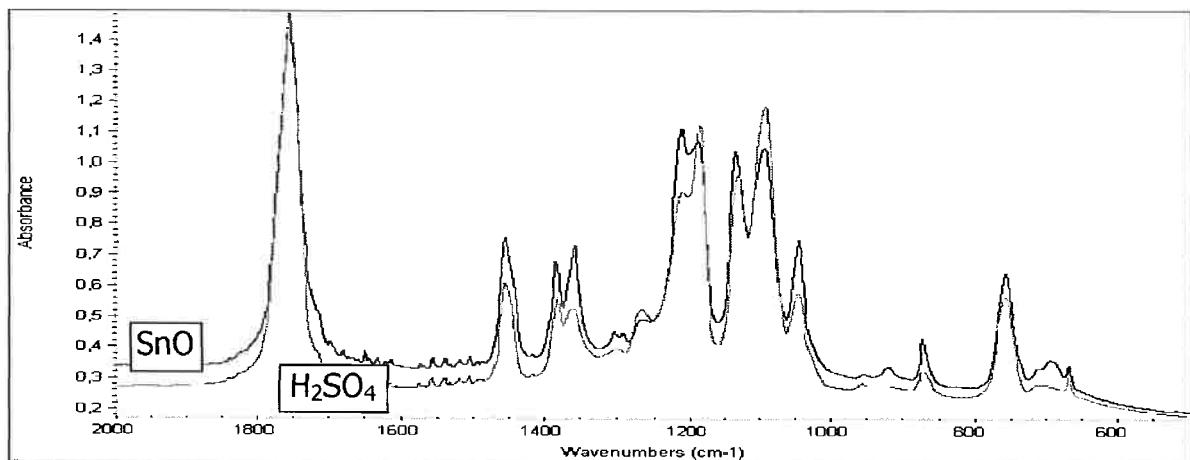


Figura 20: Espectro FTIR dos poli(ácido láctico)'s polimerizados por THF e H_2SO_4 e tolueno e SnO .

Análise por DSC

A análise de DSC (Figuras 21 e 23) mostram que no primeiro ciclo de aquecimento dos poli(ácido láctico)'s, uma faixa larga de temperatura de fusão e curvas *polymodal* características faixa grande de tamanhos de cristalitos com perfeição variada, usualmente observados em polímeros semi-cristalinos com larga distribuição de massa molecular. A faixa de temperatura do pico de fusão foi de 60°C e 50°C , para poli(ácido láctico) por H_2SO_4 e SnO , respectivamente. A transição vítreia, T_g , não foi observada no primeiro ciclo de aquecimento, e sua ausência pode ser atribuída à alta cristalinidade dos poli(ácido láctico)'s.

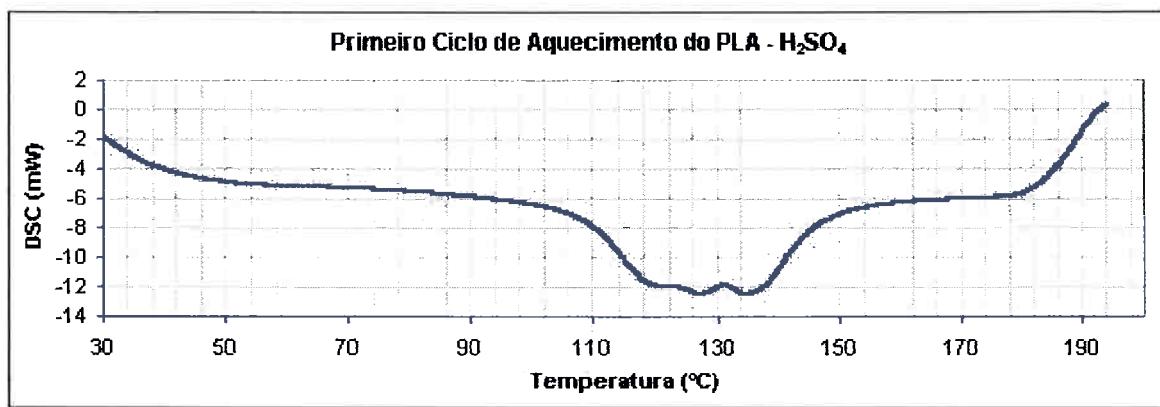


Figura 21: Primeiro ciclo de aquecimento de DSC do poli(ácido láctico) por H_2SO_4 .

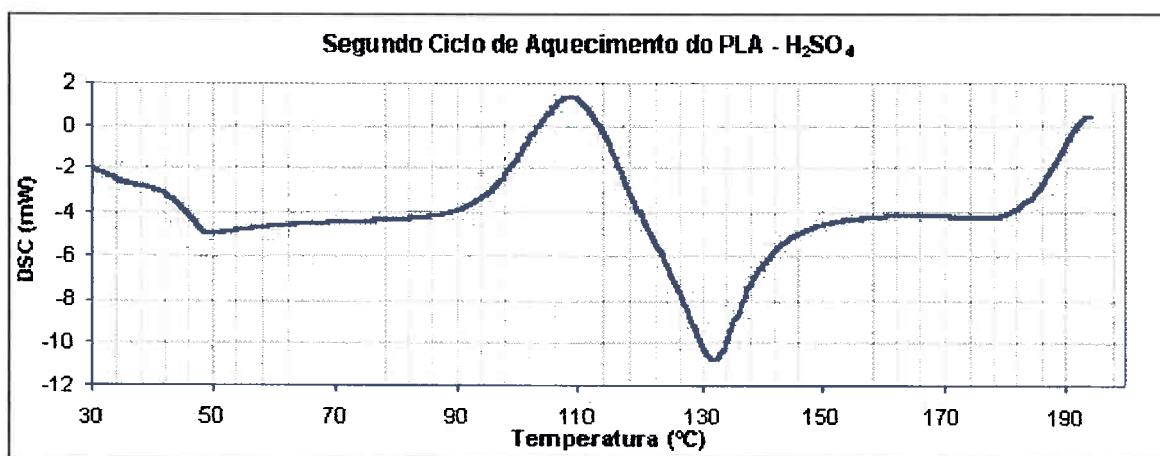


Figura 22: Segundo ciclo de aquecimento de DSC do poli(ácido láctico) por H_2SO_4 .

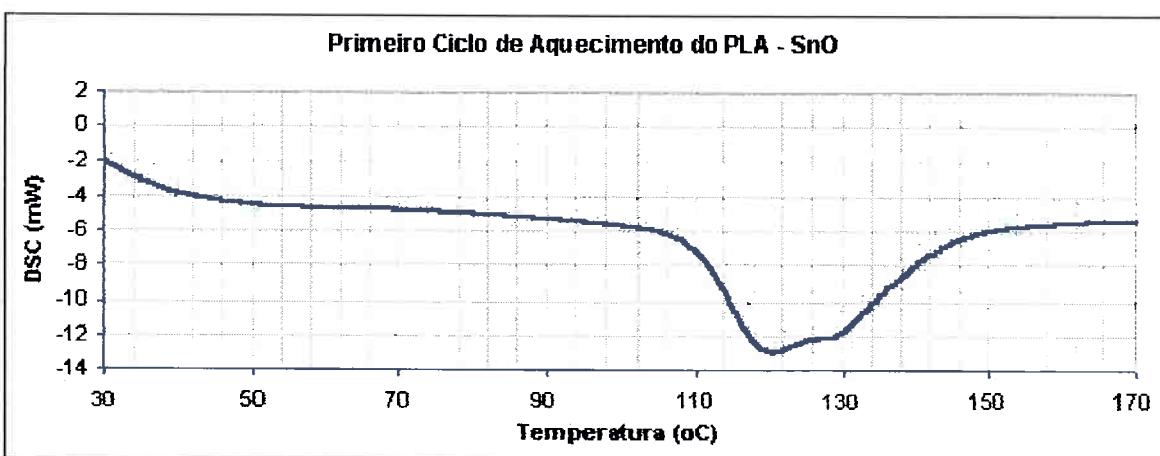


Figura 23: Primeiro ciclo de aquecimento de DSC do poli(ácido láctico) por SnO .

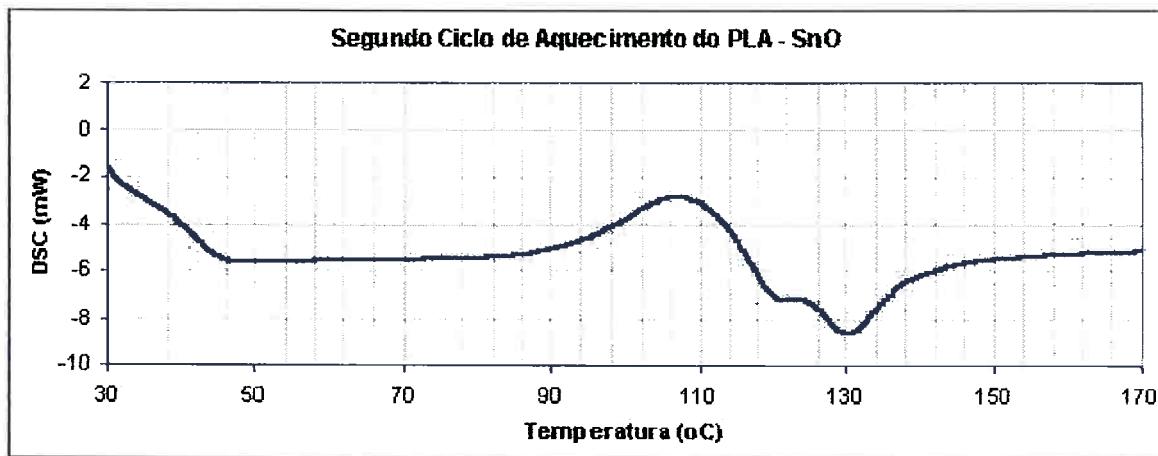


Figura 24: Segundo ciclo de aquecimento de DSC do poli(ácido láctico) por SnO.

Após têmpera para a temperatura ambiente, realizou-se um segundo ciclo de aquecimento (Figuras 22 e 24) em que foi possível a visualização das Tg's e dos picos de cristalização. As Tg's calculadas foram de 46°C e 42°C para poli(ácido láctico) por H_2SO_4 e SnO, respectivamente; apesar das amostras temperadas apresentarem essa transição com faixa de temperatura acima de 10°C. As temperaturas de fusão observadas foram de 133°C e 130°C para os poli(ácido láctico)s por H_2SO_4 e SnO, respectivamente.

Nos segundos ciclos de aquecimento, foi observado também um pico de cristalização a frio por volta de 108°C e 107°C para poli(ácido láctico) por H_2SO_4 e SnO, respectivamente. As áreas observadas para a emissão de calor da cristalização a frio e a subsequente fusão são de tamanhos comparáveis, o que é uma forte indicação da natureza amorfa da amostra após a têmpera. As amostras também foram submetidas a um terceiro ciclo de aquecimento, que confirmou o comportamento observado no ciclo anterior.

Análise por Viscosimetria

As medidas de viscosidade foram realizadas a 25°C, por soluções diluídas em clorofórmio, o que permitiu uma estimativa da viscosidade inerte de 22,3 mL/g a 0,5%, para o poli(ácido láctico) polimerizado com H_2SO_4 , e uma massa molar viscosimétrica, M_v , de 104.000, utilizando as constantes sugeridas por Migliaresi e Fambri, $K_v = 5.45 \times 10^{-4}$ e $\nu = 0.73$.

COPOLIMERIZAÇÃO

A reação de copolimerização teve que ser realizada três vezes, pois na primeira, por descuido meu, eu adicionei o ácido láctico não seco, ou seja, com 88% de água; o que significa que nunca iria formar um copolímero já que a quantidade de água era muito grande. Na segunda, durante a noite, a mangueira do condensador que estava conectada à torneira, se soltou, fazendo com que todo o solvente evaporasse como consequência da elevada temperatura do banho.

E finalmente, na terceira vez, obteve-se uma solução muito viscosa, de coloração caramelo (como o PLA). Para retirar o solvente, precipitou-se essa massa em água destilada e deionizada. Para se encontrar um não-solvente para esse copolímero, foram testados metanol, hexano, heptano, mas todos eles dissolviam ainda mais a solução. Até que resolvemos testar algo mais simples, como água destilada e deionizada, e para a nossa surpresa, ocorreu a precipitação.

Com essa precipitação, já podemos concluir que alguma reação ocorreu entre o ácido láctico e o PEG, pois o PLA não é solúvel em metanol e o PEG é solúvel em água e em metanol. Portanto, a massa não é composta somente de PLA e nem somente de PEG.

A seguir as caracterizações realizadas para a massa resultante da reação de copolimerização, para comprovação, ou não, da formação do copolímero.

Análise por FTIR

Analizando a Figura 25, o espectro FTIR do PLA polimerizado com tolueno e óxido estanhoso, nota-se os picos característicos do PLA, tais como: grupos ácido carboxílicos *stretch* C=O em 1760 cm^{-1} , O-H em 3000 cm^{-1} e C-O *stretch* em 1100 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} .

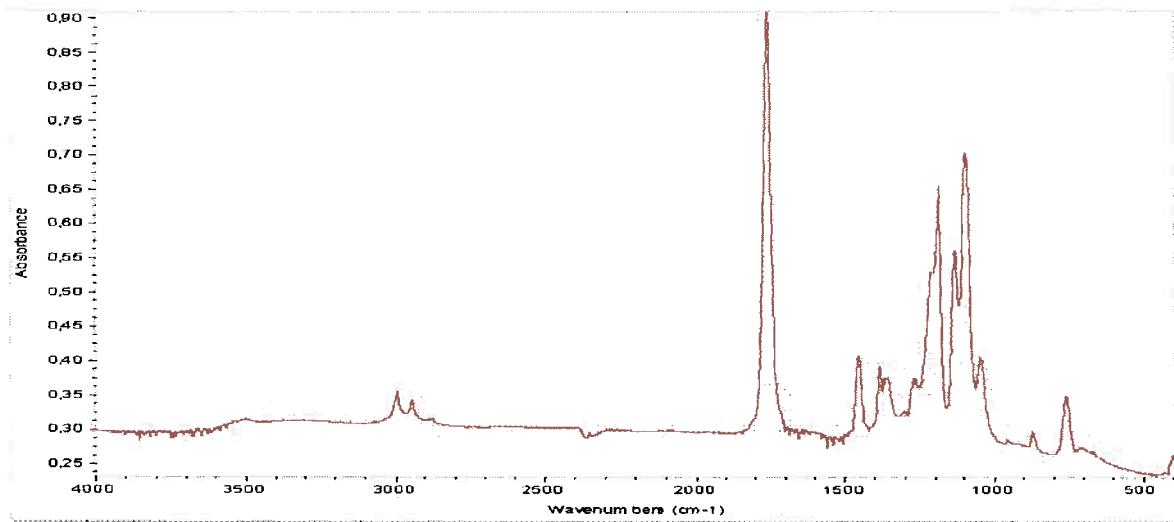


Figura 25: Espectro FTIR do Poli(ácido láctico) polimerizado com tolueno e SnO.

Já na Figura 26, tem-se o espectro FTIR do PEG, com seus picos característicos: (A): grupos hidroxilas ($-\text{OH}$) na banda de 3400 a 3100 cm^{-1} , (B): grupos hidrocarbonetos ($-\text{CH}$) em 2900 cm^{-1} , (C), (D), (E) e (F): picos característicos da região de impressão digital e (G): grupos ($-\text{C}-\text{O}-$) em 1100 cm^{-1} .

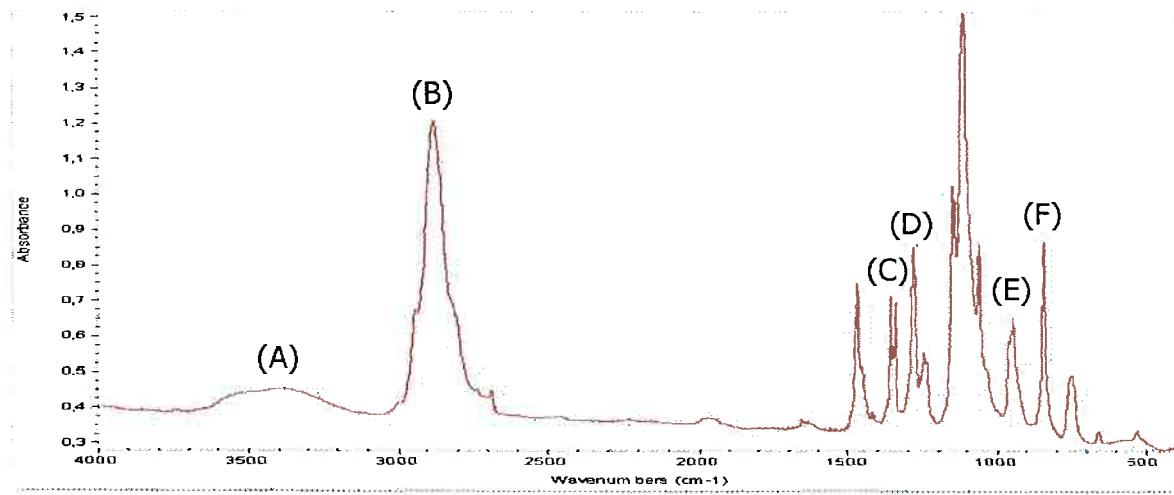


Figura 26: Espectro FTIR do Poli(etileno glicol) de peso molecular 4000.

E na Figura 27, tem-se o espectro FTIR do copolímero PLA-PEG. Comparando-o com o espectro FTIR do PLA (Figura 25), notam-se algumas diferenças, o que indica que é um novo composto, ou seja, o copolímero.

Essas diferenças, mostradas com as letras na Figura 30, correspondem ao aumento da absorbância dos mesmos picos do PEG, mas no espectro do PLA.

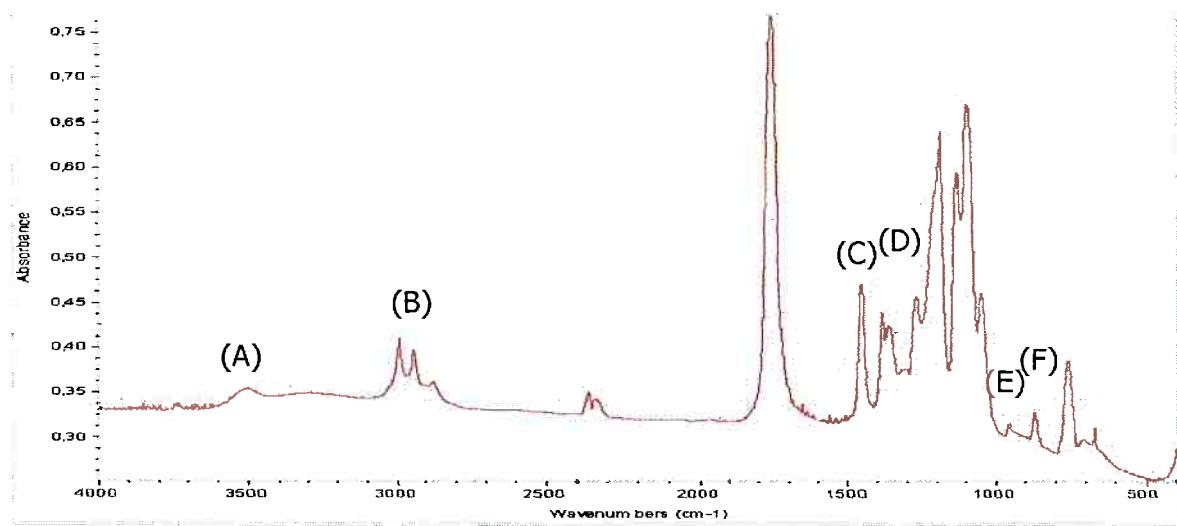


Figura 27: Espectro FTIR do copolímero PLA-PEG.

Análise por DSC

Foram realizadas 3 análises por DSC, do PLA, do PEG e do copolímero PLA-PEG. Os resultados estão mostrados a seguir.

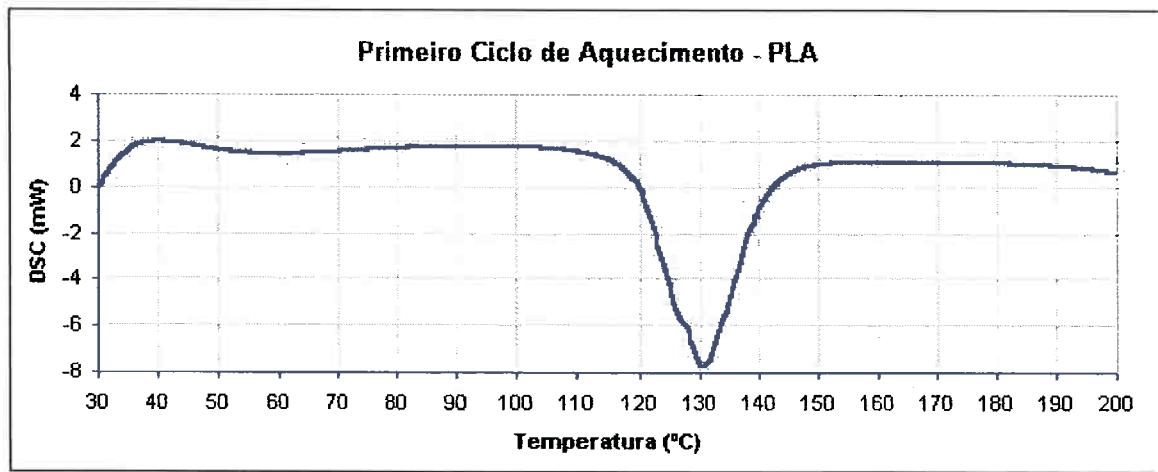


Figura 28: Primeiro ciclo de aquecimento do PLA.

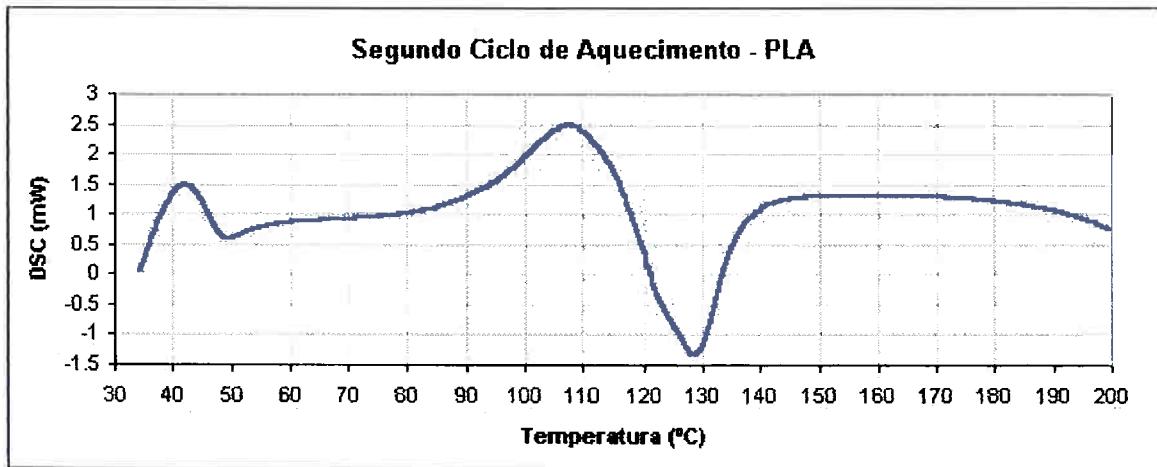


Figura 29: Segundo ciclo de aquecimento do PLA.

As Figuras 28 e 29 mostram os ciclos de aquecimento do PLA, realizadas no DSC, da temperatura ambiente até 180°C, a uma taxa de 20°C/min, com a ajuda do aluno de mestrado, Augusto Morita.

Observando os primeiro ciclo de aquecimento do PLA (Figura 28), nota-se nitidamente a temperatura de fusão do material, de 131°C, aproximadamente. Infelizmente, não foi possível a visualização da temperatura de transição vítreia, consequência da má distribuição do material pela “panela”.

Após o resfriamento do material a temperatura ambiente, realizou-se um segundo ciclo de aquecimento (Figura 29), em que também não foi possível visualizar a temperatura de transição vítreia do material. Mas nota-se a presença de uma temperatura de recristalização a frio de 108°C e da temperatura de fusão, de 128°C. Nota-se também, que as áreas observadas para a emissão de calor da cristalização a frio e a subsequente fusão são de tamanhos comparáveis, o que é uma forte indicação da natureza amorfa da amostra após a têmpera.

As Figuras 30 e 31, mostram os ciclos de aquecimento do PEG de massa molecular 4000. Eles foram realizados utilizando-se nitrogênio líquido, para se atingir uma temperatura próxima a -120°C, já que no Handbook foi encontrada uma temperatura de transição vítreia de aproximadamente -40°C; e a taxa de aquecimento foi de 20°C/min, até 100°C.

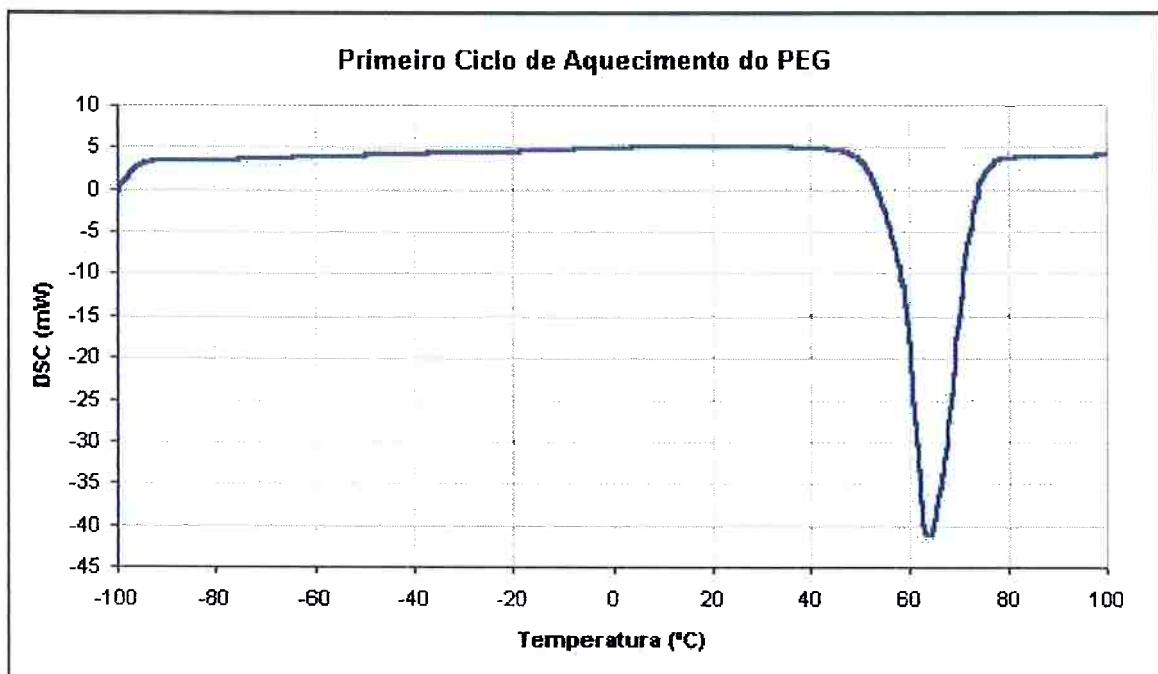


Figura 30: Primeiro ciclo de aquecimento do PEG.

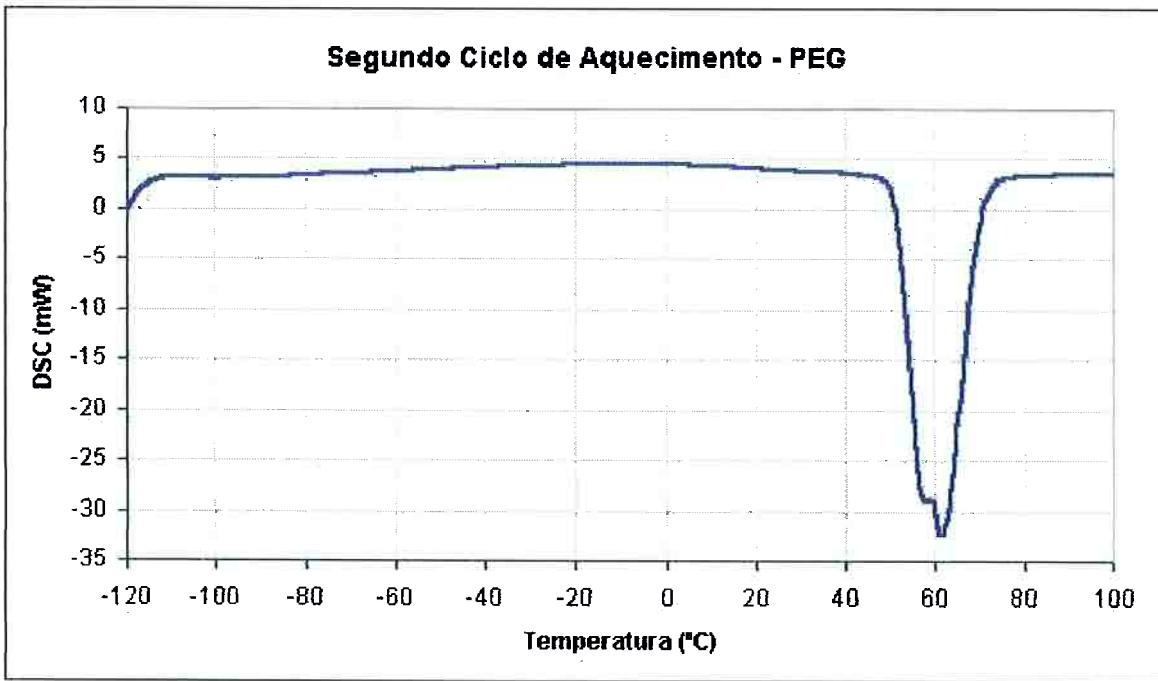


Figura 31: Segundo ciclo de aquecimento do PEG.

Em ambos os ciclos de aquecimento, Figura 30 e 31, nota-se apenas a temperatura de fusão do material, de aproximadamente 64°C, no primeiro ciclo de aquecimento, e de 62°C, no segundo. Infelizmente, não foi possível a identificação da

temperatura de transição vítrea em nenhum dos ciclos. Provavelmente, isso foi uma consequência do ampla faixa de aquecimento (-100 a 100°C), fazendo com que pequenas diferenças na medição do DSC passem desapercebidas.

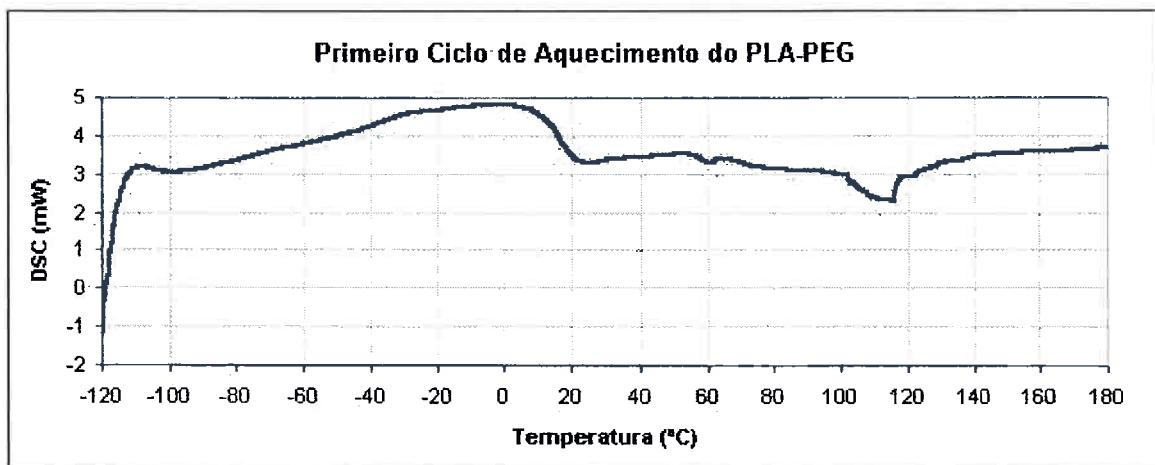


Figura 32: Primeiro ciclo de aquecimento do PLA-PEG.

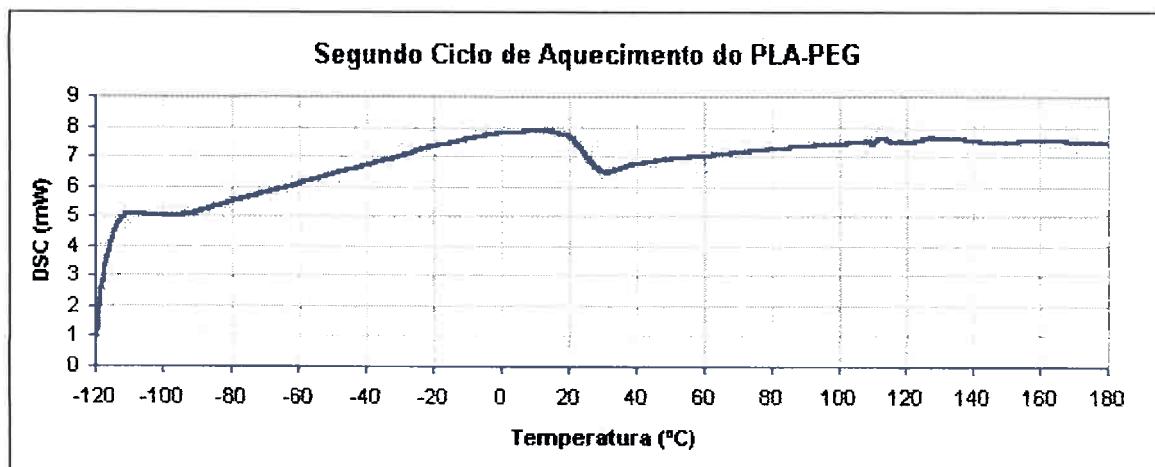


Figura 33: Segundo ciclo de aquecimento do PLA-PEG.

As Figuras 32 e 33, mostram os ciclos de aquecimento do copolímero PLA-PEG, que também foram realizados com nitrogênio líquido, de -120°C a 180°C, a 20°C/min. Foram impostos esses limites de temperatura, pois o PLA possui temperatura de fusão por volta de 130°C, e de transição vítrea de aproximadamente 40°C (das análises dos ciclos anteriores); já o PEG possui temperatura de fusão de aproximadamente 60°C e transição vítrea de -40°C (ao menos na literatura).

Assim, sendo o material um copolímero, ele deveria possuir temperaturas de fusão e de transição vítreas intermediárias às temperaturas dos polímeros puros.

Observando as Figuras 32 e 33, nota-se apenas a temperatura de transição vítreia, de 10°C e 24°C, no primeiro e no segundo ciclo, respectivamente. Uma pequena variação do gráfico do primeiro ciclo (Figura 32), por volta de 100 a 120°C, é uma consequência da presença da água no interior do forno, devido a condensação do gelo anteriormente formado.

Análise por Viscosimetria

Realizou-se a medida de viscosidade das três amostras, de PLA, de PEG e do copolímero PLA-PEG, a 25°C, por soluções diluídas em clorofórmio.

Para o PLA, obteve-se uma viscosidade inerte de 25.3 mL/g a 0.52% e massa molecular viscosimétrica, M_v , de 2500, utilizando as constantes sugeridas por Migliaresi e Fambri, $K_v = 5.45 \times 10^{-4}$ e $\nu = 0.73$.

Para o PEG, obteve-se uma viscosidade inerte de 21.3 mL/g a 0.55% e $M_v = 15500$, utilizando as constantes sugeridas pelo Handbook, de $K_v = 206 \cdot 10^{-3}$ mL/g e $\nu = 0.50$. Mas existe uma observação em relação a essas constantes, a de que elas devem ser utilizadas para polímeros de massa molecular de 200 a 1500. Talvez essa seja a razão de tamanha diferença nos valores das massas moleculares do PEG.

Para o copolímero PLA-PEG, não foi possível a obtenção de dados viscosimétricos relativos ao copolímero, pois devido a presença de pequenas fibras, provenientes do filtro de papel, entupiam o capilar do viscosímetro, resultando em tempos muito maiores que os reais. E o mais estranho é que mesmo após filtração utilizando uma membrana de 45 μm , essas fibras ainda permaneciam no interior da solução, impedindo qualquer medição.

X) O PRESENTE E O FUTURO DO POLI(ÁCIDO LÁCTICO):

Neste capítulo, será mostrado o presente e o futuro do poli(ácido láctico), um polímero biodegradável cuja gama de aplicações é imensa, mas ainda pouco explorada.

Um conglomerado de indústrias reconhecida mundialmente em diversas áreas que utilizam polímeros de diversas formas, em fibras ou em embalagens, se uniram para pesquisar meios de obtenção, meios de processamento, diferentes aplicações do poli(ácido láctico). Dessa união, resultou no Cargill Dow LCC, uma empresa de várias empresas, que estuda intensamente o poli(ácido láctico). A seguir, alguns detalhes sobre essa união, que promete “inundar o mundo” com PLA. A Figura 34 abaixo mostra as indústrias de fibras e de embalagens, que formam esse conglomerado.



Figura 34: As indústrias de embalagens (esquerda) e de fibras (direita), que contribuem para o projeto NatureWorks – PLA.

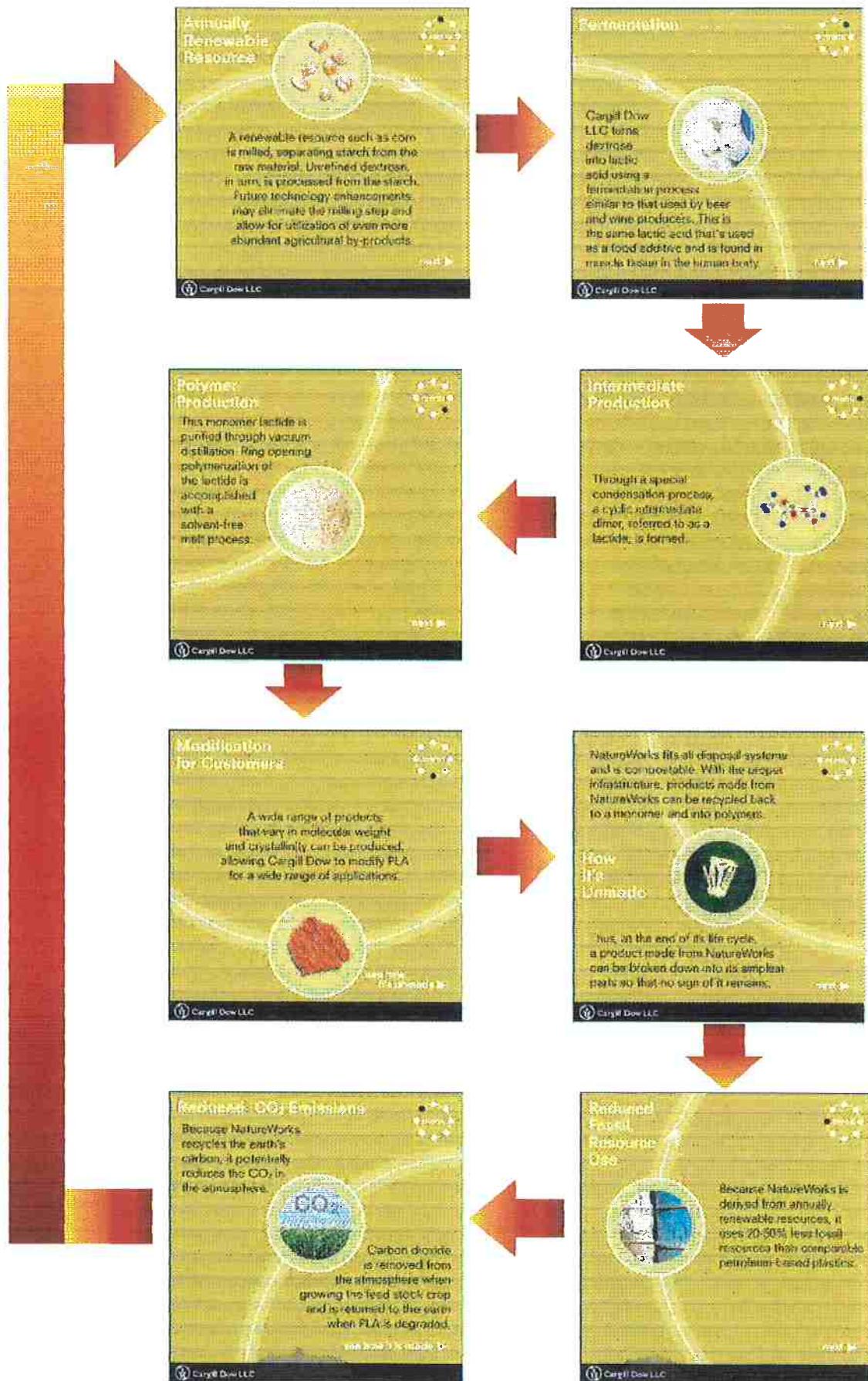


Figura 35: Ciclo de obtenção e biodegradação do PLA da NatureWorks.

VII – A) CARGILL DOW - NATUREWORKS

O principal objetivo da Cargill Dow LCC é o de mudar o mundo sem mudar nada. Eles estão iniciando uma nova revolução industrial, em que os recursos baseados no petróleo estão sendo substituídos por fontes que são renováveis ano a ano, como por exemplo, o milho e outros vegetais. Em outras palavras, recursos ilimitados substituirão os escassos.

Com isso, cria-se um novo conceito da expressão “fazer negócio”. Um conceito melhor. Um conceito de que é possível prover para o presente, e também para o futuro, resultando num processo mais sustentável.

E sustentabilidade é o conceito que baseia-se no tripé “economicamente viável, socialmente justo e ambientalmente correto”. Agindo assim, eles criam um mundo melhor, tanto para eles, quanto para nós, e também, produzem produtos que possuem performance superior, com um menor impacto ao meio ambiente.

E o maior resultado que eles puderam obter até hoje foi o NatureWorks – PLA. Que nada mais é do que o Poli(ácido láctico), obtido a partir do milho, e fabricado em larga escala (Figura 35). E como ele é comprovadamente um polímero biodegradável, os produtos fabricados com este polímero também o são.

VII – B) APLICAÇÕES NATUREWORKS - PLA

Alguns anos de intensa pesquisa, eles descobriram diversas aplicações para o PLA, entre elas, as principais são em fibras e em embalagens.

Aplicações em Fibras

O PLA é diretamente convertido em uma variedade de fibras, utilizando-se processos convencionais de fiação em fusão, mono e bi componentes, contínuos (lisos e texturizados) e diversos outros tipos são facilmente produzidos. As fibras de PLA demonstraram excelente resiliência, excelente retenção de vinco e um “wicking” melhor quando comparado com fibras naturais.

Tecidos produzidos a partir de PLA estão sendo utilizados pela sua sensação de seda, drapeado, durabilidade e propriedades de controle da umidade.

Testes independentes confirmaram que as fibras de PLA possuem outras vantagens sobre as fibras de PET, que são:

- ❖ Baixa flamabilidade e geração de fumaça,
- ❖ Excelente estabilidade aos raios UV,
- ❖ Maior brilho,
- ❖ Baixa densidade.

NatureWorks-PLA é a primeira fibra natural processável por fusão. Quando convertida em fibras, o PLA promove uma ligação entre as fibras naturais – como o algodão, lã e seda – e sintéticos convencionais. O resultado é um espectro variado de produtos a serem criados.

Os equipamentos já existentes para fiação de fibra podem processar NatureWorks-PLA. As vantagens dos processos são: altas velocidades de extensão e rotação, temperaturas reduzidas e redução no consumo de energia.

NatureWorks-PLA pode ser utilizado numa larga faixa de aplicações em têxteis e não-têxteis, incluindo:

- ✓ Vestuário (esportivo, íntimo),
- ✓ Blendas com seda e algodão,
- ✓ Carpetes e tapetes,
- ✓ Fraldas,
- ✓ Higiene feminina,
- ✓ Aplicações na agricultura.

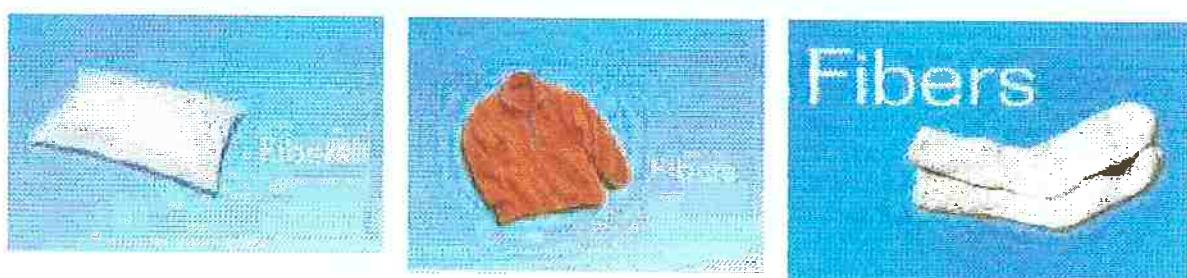


Figura 36: Exemplos de aplicações de PLA em fibras, já conseguidas pela NatureWorks.

Testes independentes realizados pelo Hohenstein Research Institute, confirmaram que fibras de PLA com algodão possuem uma melhor performance que fibras de poliéster para aplicações na área esportiva.

Os tecidos feitos de NatureWorks-PLA oferecem aos consumidores uma combinação única de opções. Esses tecidos possuem o conforto e a sensação de quando se veste uma peça feita de fibras naturais, como o algodão, lã e seda; enquanto possuem também o desempenho, custo, e não requer cuidados, assim como outros tecidos sintéticos. Essa propriedades, em conjunto com o fato do PLA ser desenvolvido a partir de fontes renováveis, estão atraindo considerável atenção no mercado, o que torna o PLA uma oportunidade de escolha para a fabricação de produtos em larga escala.

Aplicações em Embalagens

Os atributos do NatureWorks-PLA fazem com que ele se torne uma alternativa competitiva para as embalagens tradicionais e também as descartáveis. São eles:

- ❖ Versatilidade e processabilidade: NatureWorks-PLA pode ser extrudado, orientado, termoformado e usado como recobrimento com os equipamentos já existentes e a uma maior velocidade;
- ❖ Transparência e brilho: equivalente ao PP orientado e PET;
- ❖ Cristalinidade: pode ser modificada para se atender as necessidades;
- ❖ Resistência a tração similar ao PET;
- ❖ Excelente superfície de impressão;
- ❖ Excelente resistência à graxa, óleo e gorduras;
- ❖ Biodegradabilidade: PLA biodegrada completamente em condições de compostagem;
- ❖ Origem natural: PLA é originado de fontes renováveis anualmente (milho e cana de açúcar).

Filmes:

- ✓ Filmes transparentes e altamente rígidos como uma alternativa ao celofane, em usos como embalagens de bombons, flores, presentes;
- ✓ Sacolas para lixo orgânico e como filmes utilizados na agricultura;
- ✓ Grande variedade de filmes multi-camadas, utilizados em embalagens de cereal, café e comida de animais;

- ✓ Filme transparente em envelopes, cartões e outros tipos de embalagens;
- ✓ Filmes laminados em que o acetato de celulose pode ser substituído;
- ✓ Filmes que não embaçam para serem utilizados na embalagem de produtos frescos.

Recipientes rígidos termoformados:

Além do excelente brilho e transparência, a facilidade relativa de processamento do NatureWorks-PLA na termoformagem, faz com que ele possa ser utilizado tanto em aplicações de selagem convencionais e preenchimento de molde. Sua rigidez permite menores dimensões comparados com materiais existentes e os seus atributos ambientais fazem com que ele se torne uma alternativa para embalagens bem vista pelos consumidores e pelos ambientalistas.



Figura 37: Exemplos de aplicações de embalagens de PLA, já conseguidas pela NatureWorks.

Quando os atributos do NatureWorks-PLA são combinados com os seus benefícios ambientais, os apelos para o seu uso em embalagens comerciais tornam-se claras:

Tabela 5: Benefícios de embalagens de PLA em relação às embalagens convencionais.

Usos finais	Benefícios
✓ Diariamente	Alternativa viável com opções de descarte opcionais
✓ Embalagens de bombons	dobrável, transparência, brilho, "embalagem natural"
✓ Copos de "fast-food"	Performance quente e frio, "embalagem natural"

✓ Recipientes de alimentos frescos	Barreira de aroma e sabor
✓ Recipientes de alimentos	Redução na quantidade de embalagens descartadas, barreira de aroma e sabor
✓ "Copos" para sorvetes	Integridade estrutural, "embalagem natural"
✓ Embalagens para cereais	Fácil de se lacrar a quente e retenção de aroma
✓ Pacotes de café	Retenção de aroma e sabor
✓ Embalagens de leite e iogurtes	Barreira de sabor, "embalagem natural"

VII – C) PREMIAÇÕES DA CARGIL DOW NATUREWORKS



"Popular Mechanics Award": O prêmio "2001 Design and Engineering Awards", que honra as realizações nas áreas de Engenharia, design e Inovação, são premiados anualmente

pelos editores da "Popular Mechanics". O processo da NatureWorks foi o escolhido para este prêmio por causa do seu grande impacto nas indústrias químicas, de fibras e de plásticos.



"Industry Week Award": "Industry Week" classificou o NatureWorks-PLA como uma das tecnologias de ponta do ano de 2000. Esse rank coloca a Cargill Dow em companhia dos projetos do "Human Genome Project".



"DOE Award": A Cargill Dow foi premiada como "Office of Industrial Technologies" (OIT) e também como "Technology-of-the-Year" pelo sua inovação tecnológica em 2001, o NatureWorks-PLA. Esse prêmio é dado anualmente para uma tecnologia que demonstra o potencial de se melhorar a eficiência energética em conjunto com benefícios econômicos e de meio ambiente.



“Discover Award”: O Sr. Pat Gruber, vice-presidente e chefe tecnológico da Cargill Dow, foi nomeado para receber o *“Discover Award for Environmental Innovation”*, presidido pela *“Christopher Columbus Fellowship Foundation”*. “Discover” é a revista sobre ciências gerais e tecnologia mais vendida nos Estados Unidos, que premiou o Sr. Gruber pelo NatureWorks-PLA.

XI) CONCLUSÃO:

Com base nas informações teóricas obtidas sobre Polímeros Biodegradáveis, conclui-se que, apesar de ser uma tecnologia recente, existem diversos polímeros biodegradáveis e inúmeras aplicações para eles. Espera-se que, com o avanço da bioengenharia, tanto a quantidade quanto as aplicações dos polímeros aumentarão consideravelmente.

Dentre eles, um dos polímeros biodegradáveis mais promissores, e que atualmente é muito utilizado na medicina, é o poli(ácido láctico), devido à sua boa biocompatibilidade e biodegradação. Por ser muito rígido, suas aplicações são restritas, por isso, estuda-se a possibilidade de se obter copolímeros com boa resistência mecânica e ainda ser biocompatível e biodegradável.

Baseado nos dados teóricos, conseguiu-se obter o poli(ácido láctico) pela direta polimerização do ácido láctico, sem o intermediário lactídeo, o que barateia a sua produção em massa e também facilita o processo.

Conseguiu-se também obter o copolímero Poli(ácido láctico) – Poli(etileno glicol), pela direta polimerização em bloco. Os resultados de FTIR mostraram que ocorreu a formação do copolímero, mas devido à baixa proporção dos reagentes, não foi possível subtrair um espectro do outro.

Como resultado geral, concluo que este Relatório Final do Trabalho de Formatura possui uma Referência Bibliográfica bastante completa, que abrange vários tópicos sobre Polímeros Biodegradáveis. E a Parte Experimental também ficou bastante completa, com várias polimerizações, com diferentes reagentes, uma copolimerização; e suas diversas análises em FTIR, DSC e viscosimetria capilar.

O período em que realizei os experimentos foi bastante proveitoso, às vezes, um tanto desastroso e cansativo, mas ainda assim, pude ter mais contacto com os polímeros, com o laboratório e com as pessoas que lá trabalhavam em seus projetos. Desse modo, melhorei minha habilidade em lidar com as pessoas e a de me concentrar nos experimentos.

XII) BIBLIOGRAFIA:

1. CHANDRA, R., RUSTGI, R.; *Biodegradable Polymers*. Prog. Polym. Sci., Vol. 23, pag. 1273 – 1335, 1998.
2. PENCO, M.; BIGNOTTI, F.; SARTORE, L.; D'ANTONE, S.; D'AMORE, A.; *Multiblock Copolymers Based on Segments of Poly(D,L-lactic-glycolic acid) and Poly(ethylene glycol) or Poly(e-caprolactone): A Comparison of Their Thermal Properties and Degradation Behavior*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, pag. 1721 - 1728, 2000.
3. KHABBAZ, F.; KARLSSON, S.; ALBERTSSON, A. C.; *Py-GC/MS an Effective Technique to Characterizing of Degradation Mechanism of Poly(L-lactide) in Different Environment*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, pag. 2369 - 2378, 2000.
4. WILLIAMS, D.; *Biocompatibility of Implant Materials*. Pitman Medical Publishing Co. Ltd., 1976.
5. SILVA, L.; *Biodegradabilidade de Polímeros*. IPT, São Paulo.
6. GRASSIE, N.; *Developments in Polymer Degradation*. London, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1987.
7. ALLEN, N.; EDGE, M.; *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*. London, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1992.
8. GRIFFIN, G.; *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*. London, Blackie Academy, 1994.
9. SHALABY, W. S.; *Biomedical Polymers*. Munich, Hansen, 1994.
10. PITT, C. G.; MARTSZ, T. A.; SCHINDLER, A.; *Controlled Release of Bioactive Materials*. New York, Academic Press, 1980.

11. MIGLIARESI, C.; FAMBRI, L.. *Macromol. Symp.*, Vol. 123, pag. 155, 1997.
12. URBANSKI, J.; CZERWINSKI, W.; LAMICKA, K.; MAJESWSAKA, F.; ZOWALL, H.; *Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*. Poland, Ellis Horwood Ltd., Div. of John Wiley and Sons, 1977.
13. www.cdpoly.com
14. HANNAH, R. W.; SWINE HART, J. S.; *Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Reviewed, September, 1974.
15. Mc NAUGHTON & MORTIMER, C. T.; *Differential Scanning Calorimetry*, The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, Connecticut, 1975.
16. COWIE, J. M. G.; *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*. Blcakie Academic & Profesional, 1991.

XIII) ANEXOS:

ANEXO A: Certificado de análises do Ácido Láctico da Purac – Síntese

Produto: Ácido Láctico 88% - Termoestável

PURAC HS 88

Nr. Lote: AF-9015F

Descrição	Especificação	Resultados
Cor fresca (Alpha)	<=50	8,00
Cor após aquecimento (Alpha)	<=50	32,00
Odor	Agradável	Corresponde
L+ Teor (%)	>=95	>99,0
Cinzas sulfatadas (%)	<=0,05	0,0140
Concentração (%)	87,5 – 88,5	87,70
Peso específico (20°C, g/mL)	1,20 – 1,21	1,210
Metais pesados totais (ppm)	<=5	<1,0
Ferro (ppm)	<=5	<1,0
Arsênio (ppm)	<=1	<1,0
Cálcio (ppm)	<=10	<1,0
Cloreto (ppm)	<=10	<1,0
Sulfato (ppm)	<=10	<1,0
Açúcares redutores	Passa teste USP	Passa teste
Ácidos graxos voláteis	Passa teste USP	Passa teste
Substância carbonizável	Passa teste USP	Passa teste
Teste do éter	Passa teste USP	Passa teste

ANEXO B: Boletim Técnico do Poli(etileno glicol) da Oxiteno



DESCRIÇÃO

Os produtos da linha ATPEG USP são constituídos por polímeros de óxido de eteno, representados pela fórmula geral:



Conforme o grau de etoxilação (n), podem ser obtidos produtos com diferentes pesos moleculares, permitindo diversas aplicações.

A linha ATPEG USP é composta por:

Produto	Descrição Química	Nome INCI (CTFA) ¹	N.º CAS ²
ATPEG 300 USP	Polietilenoglicol 300	PEG-6	25322-68-3
ATPEG 400 USP	Polietilenoglicol 400	PEG-8	25322-68-3
ATPEG 600 USP	Polietilenoglicol 600	PEG-12	25322-68-3
ATPEG 1000 USP	Polietilenoglicol 1000	PEG-20	25322-68-3
ATPEG 1500 USP	Polietilenoglicol 1500	PEG-32	25322-68-3
ATPEG 1500 F USP	Polietilenoglicol 1500	PEG-32	25322-68-3
ATPEG 4000 F USP	Polietilenoglicol 4000	PEG-75	25322-68-3
ATPEG 6000 F USP	Polietilenoglicol 6000	PEG-150	25322-68-3
ATPEG 8000 F USP	Polietilenoglicol 8000	---	25322-68-3

¹ INCI (CTFA) : International Nomenclature Cosmetic Ingredients (Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association)

² CAS : Chemical Abstract Society

APLICAÇÕES

Os produtos ATPEG USP atendem a especificação da farmacopéia americana (USP).

A característica hidrófila da cadeia de polioxietileno da linha ATPEG permite a obtenção de um polímero higroscópico e altamente solúvel em água. Variando-se o peso molecular pode-se obter produtos líquidos ou sólidos, abrangendo uma ampla faixa de viscosidade.

Os produtos da linha ATPEG USP têm seu uso previsto em formulações cosméticas e farmacêuticas conforme consta no *Cosmetic Ingredient Handbook* - CTFA e Farmacopéia-USP. O relatório de segurança do *Cosmetic Ingredient Review* conclui que os produtos são seguros para uso nestas formulações.

O produto ATPEG 4000 F USP é aprovado pelo *Food and Drug Administration* (21CFR172.820) sob a denominação de *Polyethyleneglycol*.

A linha ATPEG USP apresenta diversas aplicações:

	Função	300	400	600	1000	1500 / 1500 F	4000 F	6000 F	8000 F
FARMACÊUTICO									
Pomadas e cremes	Véculo, lubrificante, hidratante	●	●	●	●	●	●	●	
Massa supositória	Véculo, lubrificante				●	●	●		
Preparações líquidas	Agente solubilizante	●	●	●					
Compactação e cobertura de comprimidos	Ligante e plastificante/ agente de brilho						●	●	
Sal de frutas	Dispersante						●	●	
ALIMENTOS									
Tabletes e gomas de mascar	Plastificante, aglutinante, lubrificante						●		
Adoçantes	Auxiliar de espessamento						●		
Vitaminas	Coadjutante para dispersão						●		

COSMÉTICOS									
Cremes e loções hidratantes	Véculo, umedecante, fixador de perfume	●	●	●	●	●	●	●	●
Desodorante, perfume	Véculo e fixador	●	●	●	●	●	●	●	●
Produtos para maquiagem (batons, sombras, bases, etc.)	Solubilizante e umectante	●	●				●	●	●
Cremes dentais	Agente de consistência, umectante			●		●			
Sabões/sabonetes	Plasticante, estabilizador, perfume, umectante		●	●	●	●	●	●	●
Xampus	Regulador de viscosidade/ agente condicionador/ doador de volume	●	●	●					●
Produtos para cabelo sem enxágue	Agente de consistência/ condicionador	●			●	●	●		
Spray para cabelos	Plasticante e antiestático	●	●	●					
Óleos de banho e espuma	Agente solubilizante e de consistência	●	●	●					
Repelente de insetos	Véculo/fixador de perfume	●	●	●					

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

	Aparência a 25 °C	Peso molecular médio	Índice de acidez ¹³ (mg KOH/g)	Teor de cinzas ¹⁴ (%)	pH ¹⁵	Índice de hidroxila (mg KOH/g)	Água ¹⁶ (% p)
ATPEG 300 USP	lg. líquido	285-315	0,5	0,1	4,5-7,5	340-384	1,0
ATPEG 400 USP	lg. líquido	300-420	0,5	0,1	4,5-7,5	267-295	1,0
ATPEG 600 USP	líquido	570-600	0,5	0,1	4,5-7,5	178-197	1,0
ATPEG 1000 USP	selo	990-1050	0,5	0,1	4,5-7,5	107-119	1,0
ATPEG 1500 USP	selo	1425-1575	0,5	0,1	4,5-7,5	71-78	1,0
ATPEG 1500 F USP ¹⁷	flocos brancos	1425-1575	0,5	0,1	4,5-7,5	71-78	7,0
ATPEG 4000 F USP ¹⁷	flocos brancos	3600-4400	—	0,1	4,5-7,5	25-31	1,0
ATPEG 6000 F USP ¹⁷	flocos brancos	5400-6000	0,5	0,1	4,5-7,5	17-21	1,0
ATPEG 8000 F USP ¹⁷	flocos brancos	7000-8000	0,5	0,1	4,5-7,5	12,5-18,0	0,5

	Acréscimo ¹⁸ (44pm)	Cinzas sulfatadas ¹⁹ (ppm)	Dioxana ²⁰ (ppm)	Metais pesados ²¹ (ppm)	MEG e DEG ^{22,23} (% p)	Oxido de eteno leve ²¹ (ppm)	Viscosidade η 99,9 ± 0,3 C (cSt)
ATPEG 300 USP	3	0,1	10	5	0,25	10	5,4-6,4
ATPEG 400 USP	3	0,1	10	5	0,25	10	6,8-8,6
ATPEG 600 USP	3	0,1	10	5	0,25	10	8,9-11,3
ATPEG 1000 USP	3	0,1	10	5	0,25	10	16,0-19,0
ATPEG 1500 USP	3	0,1	2	5	—	1	26,0-33,0
ATPEG 1500 F USP ¹⁷	3	0,1	2	5	—	1	26,0-33,0
ATPEG 4000 F USP ¹⁷	3	0,1	10	5	—	10	110,0-158,0
ATPEG 6000 F USP ¹⁷	3	0,1	10	5	—	10	250,0-300,0
ATPEG 8000 F USP ¹⁷	3	0,1	10	5	—	10	

Notas:

- (1) As propriedades descritas acima têm apenas caráter informativo e podem ser alteradas sem prévio aviso. Caso necessário, consultar a especificação vigente do produto ou entrar em contato com a OXITENO.

(2) Valores máximos.

(3) A 25°C em sol aquosa a 5%p.

(4) PM<450

MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

Os produtos da linha ATPEG possuem baixo nível de toxicidade, sendo seguros para uso em produtos cosméticos e farmacêuticos. Recomenda-se, para o manuseio dos produtos a utilização de equipamentos típicos de proteção individual como óculos de segurança, luvas de PVC e avental.

Em caso de contato accidental, agir da seguinte maneira:

- olhos: lavar com água corrente por, no mínimo, 15 minutos;
- pele: lavar as partes atingidas com água;
- ingestão: procurar auxílio médico com urgência.

O armazenamento dos produtos da linha ATPEG USP deve ser realizado em local coberto, seco e longe de fontes de calor ou ignição. Por se tratar de produtos higroscópicos, recomenda-se armazená-los em local com solo cimentado e isento de umidade.

Quando aquecidos em temperaturas acima do ponto de fulgor pode haver decomposição e emissão de fumos irritantes. Os produtos da linha ATPEG USP são de difícil combustão, porém queimam se envolvidos pelo fogo. Os agentes extintores são pó químico seco e gás carbônico.

ATPEG 400 USP é líquido em temperaturas acima de 5°C. Abaixo desta torna-se pastoso, porém não apresenta dificuldade de manuseio.

Produtos da linha ATPEG com peso molecular acima de 600 apresentam aspecto de líquidos turvos, com separação de fases, ou aspecto sólido, mas tornam-se líquidos límpidos a temperaturas acima de 60 °C. Para armazenamento a granel dos produtos da linha ATPEG de peso molecular 600 ou acima, recomenda-se a utilização de tanques de aço inoxidável 304 ou 316 ou de aço carbono revestido com resina éster vinílica, munidos de serpentina interna de aço inoxidável 304 ou 316, instalada no fundo do tanque, para passagem de água na temperatura de 70 a 80 °C e sistema de recirculação, para

homogeneização do produto no momento do uso. Este procedimento também facilita o bombeamento do produto e o aquecimento contínuo de 30 a 35°C, no caso de ATPEG 600, evita o escurecimento devido a fusões sucessivas do produto. A operação na faixa de viscosidade mais baixa permite a utilização de bomba centrífuga para a descarga do produto. Não é recomendado o uso de serpentina com vapor, o que pode causar escurecimento do produto, uma vez que há pontos de acúmulo de produto exposto a temperaturas mais elevadas. O tanque de armazenamento deve ser inertizado com nitrogênio, visando evitar escurecimento e aumento do teor de água devido à higroscopidez dos produtos da linha ATPEG.

Para o manuseio dos produtos da linha ATPEG USP acima de peso molecular 600, embalados em tambores, recomenda-se o aquecimento em temperaturas de 60 a 80°C em estufas, equipamentos de banho-maria ou pela utilização de fitas térmicas, visando torná-los homogêneos e facilitar sua descarga.

O prazo de validade dos produtos da linha ATPEG USP é de 24 meses, exceto para o ATPEG 1500 F USP que é de 12 meses, a partir da data de fabricação, desde que mantidos na embalagem original em condições adequadas de armazenamento.