

Estudo da biodegradação de espumas de poliuretano

Study of biodegradation of polyurethane foams

RESUMO

Patricia de França Marins
marinsp@outlook.com.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná,
Brasil

Reinaldo Yoshio Morita
rmorita@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná,
Brasil

Os poliuretanos apresentam alta aplicabilidade no mercado mundial desde o final da década de 30, entretanto são produtos recalcitrantes, causando problemas no gerenciamento desses resíduos. Diante do exposto há necessidade de rotas eficientes de degradação desse material polimérico. Neste contexto, o presente trabalho testou a capacidade do fungo *Aspergillus niger* em degradar espumas de poliuretano rígidas, utilizando meio mineral líquido, durante 60 dias em mesa agitadora. As alterações na morfologia das espumas foram analisadas por microscopia óptica, a cada 15 dias de tratamento, essas foram evidentes na superfície e no interior das espumas, indicando atividades enzimáticas dos microrganismos sobre as amostras poliméricas. A perda de massa foi avaliada estatisticamente pelo teste ANOVA seguido do teste Tukey a 5% no software SAS®, os resultados indicaram que os tratamentos apresentaram diferença significativa, de degradação entre os períodos inicial e final. A análise física, possibilitou verificar as fases de degradação ao decorrer do processo. Por fim, os resultados obtidos são promissores para a degradação biológica desses resíduos, viabilizando um tratamento economicamente viável e sustentável, para a destinação adequada dessa classe de resíduos.

PALAVRAS-CHAVE: Biodegradação. Poliuretano. *Aspergillus*.

ABSTRACT

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



The polyurethanes show high applicability on the global market since the end of the 30's decade, however they are recalcitrant products, causing problems in the management of this residues. In view of the above, there is a necessity of efficient degradation routes of these polymeric materials. In this context, the present paper tested the capacity of the fungi *Aspergillus niger* to degrade rigid polyurethane foams, using liquid mineral medium, during 60 days, on a shaking table. The changes in the foam morphology were analyzed by optical microscopy, every 15 days of treatment, these were evident on the surface and inside the foam, indicating enzymatic activities of the microorganisms on the polymeric samples. Mass loss was statistically evaluated by the ANOVA test followed by the Tukey test at 5% in the SAS® software, the results indicated that the treatments showed significant difference in degradation between the initial and final periods. The physical analysis made possible to verify the degradation phases during the process. Finally, the results obtained are promising for the biological degradation of these residues, enabling an economically viable and sustainable treatment, for the proper destination of this class of residues.

KEYWORDS: Biodegradation. Polyurethane. *Aspergillus*.



INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PUs) foram sintetizados por Otto Bayer e colaboradores em 1937, a partir da reação de polimerização entre um diisocianato e um polioliol, formando um grupo carbamato. Assim, são definidos como copolímeros em blocos com segmentos rígidos e flexíveis. A variedade na escolha dos reagentes, possibilitou a inovação de produtos com diferentes propriedades química, físicas, mecânicas e biológicas, quais podem ser otimizadas para se adequar a aplicação de interesse. Desta forma, os PUs representam uma classe de polímeros muito importante na indústria química, automobilística, medicinal e civil, inseridos no mercado mundial com atuação em inúmeras áreas (TAI et al., 2019; TAN; OHWADA, 2019; MAGNIN et al., 2020).

Apesar das contribuições tecnológicas significativas, os PUs são recalcitrantes e utilizam recursos não renováveis na sua síntese. Desta forma, favorecem a degradação ambiental e a exploração de recursos fósseis, impactando negativamente a saúde humana e o meio ambiente. Neste contexto, houve a necessidade de desenvolver alternativas viáveis desse material polimérico que corroborem com a sustentabilidade (KUPKA et al., 2019; OPREA; GRADINARIU; OPREA, 2019; RU; HUO; YANG, 2020). A produção de polímeros a partir de recursos renováveis foi uma alternativa viável aos polímeros de base petroquímica. Em geral, estes polímeros apresentam características de biocompatibilidade e são sujeitos a degradação biológica, contribuindo para o desenvolvimento sustentável e a redução do impacto ambiental, conservando as matrizes ambientais como o solo e a água (SONG et al., 2009; VARGAS-SUÁREZ; FERNÁNDEZ-CRUZ; LOZATAVERA, 2019).

Os óleos vegetais, a celulose, a lignina e o amido são alguns exemplos de recursos renováveis utilizados na síntese dos PUs. Estes podem ser degradados na presença de água, oxigênio e por metabólitos excretados por microrganismos, tais como fungos e bactérias que excretam enzimas e quebram as ligações químicas de ésteres ou uretanos. Desta forma, o uso destes recursos na síntese de polímeros promove o equilíbrio entre a estabilidade química durante a vida útil do material e a menor resistência a sua degradação em aterros (MIAO et al., 2014; MAHAJAN; GUPTA, 2015; ZHANG; MADBOULY; KESSLER, 2015; NARAYANASAMY et al., 2018).

A degradação biológica de PU tem sido estudada desde a década de 60. Foi comprovado que vários fungos e bactérias são capazes de degradar os PUs poliésteres, ou seja, os PUs com ligação éster na estrutura química. Esta degradação ocorre por meio de enzimas capaz de despolimerizar o material, degradando as ligações uretânicas separando os segmentos rígidos e flexíveis até os respectivos monômeros, os quais são mais solúveis em água e facilmente assimilados pelos microrganismos (DARBY; KAPLAN, 1968; LUCAS et al., 2008; SHAH et al., 2008). Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de degradação biológica de espumas de poliuretano (EPU) a partir da ação do fungo *Aspergillus niger*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o cultivo do microrganismo foi preparado o meio de Ágar Dextrose Batata (BDA) composto por 200 g de batata, 20 g de ágar e 20 g de dextrose diluídos em

1 L de água destilada sob agitação. O cultivo do fungo *Aspergillus niger* foi realizado em uma cabine de fluxo laminar e com o auxílio de uma ponteira de 1000 µL foram preparadas as placas com os discos de micélios no meio BDA e incubadas em estufa B.O.D. por 5 dias a 30 °C (CANGEMI et al., 2008).

As EPU's do tipo rígida, formulada a partir de óleo vegetal (Bioespumas®), fornecidas pela empresa Kehl®, foram padronizadas no formato circular (diâmetro = 1,0 cm e espessura = 0,5 cm), seguidas de esterilização com etanol 70% sob ação de luz ultravioleta durante 30 min de cada lado do material. Foram separadas em pacotes contendo 1 g de amostra, para o posterior uso no ensaio (KLOSS, 2007). Para o ensaio de degradação foi preparado o meio mineral líquido (MML) (g L⁻¹): NaNO₃, 2,0; KHPO₄, 0,7; K₂HPO₄, 0,3; KCl, 0,5; MgSO₄.7H₂O, 0,5; FeSO₄.7H₂O, 0,01; ágar, 20; com pH ajustado para 6,0 com H₂SO₄ a 25 °C (CANGEMI et al., 2008).

O ensaio foi realizado em erlenmeyers utilizando 100 mL do MML, esterilizado em autoclave a 121 °C por 20 min, em seguida, foi adicionado 1,0 g das EPU's, rígidas, e 10 discos do micélio fúngico. Os frascos foram vedados com tampões de algodão e papel Kraft seguidos da incubação em mesa agitadora (marca TECNAL – modelo TE-1400) a 75 RPM com temperatura ambiente durante 15, 30, 45 e 60 dias. Foram utilizados controles negativos, seguindo o mesmo procedimento descrito acima. Os testes foram realizados em triplicata no Laboratório de Estudos em Matrizes Ambientais – Sedimento, Solo e Água, no Departamento Acadêmico de Química e Biologia UTFPR - Câmpus Curitiba.

Após o ensaio de biodegradação, as amostras foram retiradas dos erlenmeyers, cuidadosamente lavadas com água destilada e secadas em estufa a 40 °C por 24 h. As EPU's foram caracterizadas morfológicamente por microscopia ótica, fisicamente pela variação da perda de massa e taxa de degradação. Para a avaliação da confiabilidade dos resultados de perda de massa foi realizada a análise de variância (ANOVA) seguida do Teste Tukey a 5% de significância, usando o software SAS®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o período de incubação foi observado alteração na coloração do MML e das amostras (Figura 1). Este comportamento pode estar associado a agitação do material no meio líquido provocando a desintegração física, principalmente, ocasionado pelas fissuras na superfície da espuma. Ainda, a presença e o crescimento do microrganismo também podem ter causado a alteração na cor do meio. Cangemi (2006) comparou a degradação biológica da EPU de fonte vegetal e petroquímica durante 156 dias em meio líquido a 30 °C. Observou o crescimento dos agentes biológicos nos meios pela coloração e comprovou tal fato pelos métodos instrumentais.

A combinação de fatores bioquímicos e físicos nessas condições podem causar modificações físicas, químicas e mecânicas nos materiais poliméricos, por exemplo, alterações no formato, na textura e na cor, indicando o processo de biodegradação (SPONTÓN et al., 2013). Neste estudo, foi observado a modificação física e perda relativa de propriedade mecânica nas amostras, como por exemplo, a perda de resistência a tração, presença de fissuras e alteração de cor, conforme mostrada na Figura 2. A amostra padrão da EPU, considerada de tempo zero,

apresenta uma superfície lisa, sem deformidades e ausência de fissuras e cavidades, as células das espumas têm uma distribuição uniforme de tamanho e formato semelhantes entre si. A amostra foi parcialmente deteriorada após 15 dias, alterando o formato e o tamanho. Este perfil de comportamento foi seguido pelas amostras de 30 e 45 dias. Em 60 dias, as alterações foram mais acentuadas e visivelmente alteradas ao longo da exposição contendo o microrganismo. Visualmente, percebe-se que as propriedades da espuma foram alteradas ao longo do tempo de ensaio, indicando um alto índice de degradação física.

Figura 1 – Imagens do meio líquido contendo a EPU rígida: A) 0 dia; B) 15 dias; C) 30 dias; D) 45 dias; E) 60 dias



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 2 – Imagem das EPUs rígidas após o tempo de ensaio

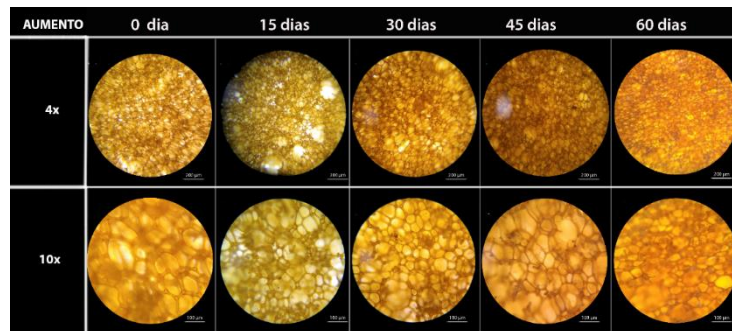


Fonte: Autoria própria (2020).

Ainda, as alterações na superfície das EPU se devem também pela agitação do meio, facilitando a dispersão do micélio fúngico sobre o material polimérico e concomitante, o seu crescimento exerceu uma força física sobre as EPU até atingir o interior da espuma. Desta forma, a degradação física foi o resultado do conjunto de forças mecânicas atuantes durante o processo. Estas alterações foram observadas em Gómez e colaboradores (2014), os quais, realizaram um estudo sobre a biodegradação de EPU em compostagem e observaram alterações significativas nas propriedades mecânicas das amostras.

A presença de hifas nos orifícios das células das espumas está relacionada a concentração e quantidade de enzimas produzidas pelo agente biológico. Essa produção depende das condições físicas que o microrganismo se encontra, como temperatura, umidade e pH (KHAN et al., 2017). As micrografias (Figura 3) demonstram o fungo na superfície das amostras das EPU, em todos os períodos. O crescimento do fungo na superfície das amostras a partir de 15 dias de ensaio foi observado pela presença de hifas no interior, com maior quantidade nos períodos finais. Observa-se o crescimento progressivo do microrganismo através do aparecimento de hifas bem definidas sobre a amostra, além das irregularidades nas cavidades (fragmentação das paredes) aumentaram de acordo com a quantidade de hifas, causando deformação nas estruturas tridimensionais das espumas.

Figura 3 – Micrografias das EPU's rígidas em relação ao tempo de ensaio. Aumentos de 4X e 10X



Fonte: Autoria própria (2020).

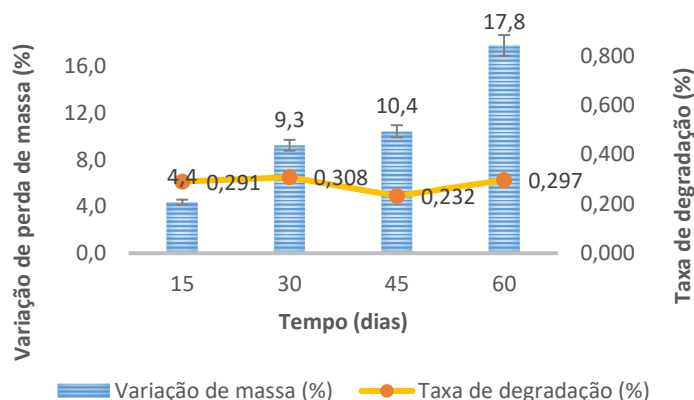
O processo de degradação ocorre pela adesão dos esporos na superfície das EPU's, seguida do crescimento dos micélios na superfície das amostras, a secreção das enzimas atuantes nas reações de hidrólise e despolimerização, e por fim a assimilação do material degradado pelo microrganismo (LUCAS et al., 2008). Gautam e colaboradores (2007) estudaram a degradação de EPU's poliéster de resíduos automotivos utilizando a *Pseudomonas chlororahis* por 12 dias. As micrografias de MEV mostraram a presença de orifícios nas amostras sugerindo a biodegradação no 12º dia de ensaio. Entretanto, foi observado que as hifas apresentaram um aspecto liso e com baixa concentração nos orifícios das amostras possivelmente pela ausência de temperatura controlada durante o processo e a agitação constante.

Na Figura 4, observa-se que a variação de perda de massa foi crescente em função do tempo do ensaio, indicando que quanto maior o tempo da amostra em contato com o microrganismo no meio líquido, maior é a degradação da espuma. Isto pode ser explicado, devido a fase de adaptação do microrganismo no meio no início do ensaio e a posterior deterioração física do material após sua adaptação. A deterioração física pode estar associada a presença das enzimas secretadas pelo fungo, de modo a atuar nas reações de quebra da cadeia polimérica. Desta forma, verificou-se que houve uma relação direta da degradação com o tempo de ensaio e a perda de massa das EPU's.

A taxa de degradação (Figura 4) aumentou nos primeiros 30 dias, seguido por uma diminuição em 45 dias, e ultrapassando a taxa dos primeiros dias ao final do ensaio. Apesar da diminuição da taxa entre o período de 30 e 45 dias, a degradação da amostra ocorreu, conforme foi visualizado nas micrografias.

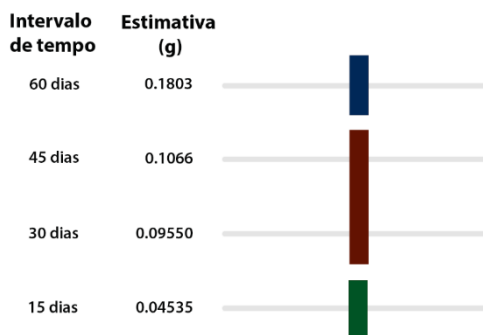
Pela ANOVA de fator único o F calculado foi de 100,38 e o valor de $p = 0,0003$, comprovando que houve diferença, ao nível de significância de 5%, entre as perdas de massas obtidas nos intervalos referentes aos 60 dias. Há uma diferença significativa entre os grupos avaliados e portanto, foi realizado o Teste Tukey com o intuito de identificar quais tratamentos (tempo) apresentam diferenças significativas. Na Figura 5, observa-se que os tratamentos que apresentam a barra com a mesma cor, não apresentam diferenças significativas entre si, desta forma, foi observado que os períodos de 30 e 45 dias não apresentam diferenças, enquanto ambas se diferem significativamente dos períodos de 15 e 60 dias.

Figura 4 – Gráfico da variação de perda de massa (%) das EPU's rígidas e a taxa de degradação (%)



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 5 – Resultado do teste Tukey ao nível de significância de 5%



Fonte: Autoria própria (2020).

CONCLUSÃO

A avaliação da degradação biológica de espumas de poliuretano rígidas de origem vegetal foi analisada em meio mineral líquido utilizando o fungo *Aspergillus niger*. As micrografias dos corpos de prova demonstraram que o microrganismo se fixou nas cavidades das células das espumas, auxiliando em uma possível deterioração física do material. Após o período de 30 dias, as amostras apresentaram deformações em suas cavidades, sugerindo o ataque biológico sobre essas. Pela variação de perda de massa foi possível inferir que as EPU's a base de óleo vegetal podem ser utilizada como uma fonte de carbono para crescimento de fungos e demonstram que essa espécie apresenta capacidade de crescer na superfície e no interior das EPU's. Por fim, o presente trabalho conferiu a capacidade e a eficiência dessa espécie fúngica para degradar as EPU's.

AGRADECIMENTOS

À Profª Dra. Daniela C. Schnitzler pela disponibilidade do Laboratório de Estudos em Matrizes Ambientais – Sedimento, Solo e Água, e as suas alunas Lúrian Cruz e Fernanda Morro, pelo apoio durante o período de análises.

REFERÊNCIAS

CANGEMI, J. M. **Biodegradação de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona**. Tese (Doutorado em Química Analítica) –Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-26042007-091940/publico/JoseMarceloCangemi.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2020.

CANGEMI, J. M. et al. Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 201–206, 2008. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282008000300004. Acesso em: 22 jun. 2020.

DARBY, R. T.; KAPLAN, A. M. Fungal susceptibility of polyurethanes. **Applied Microbiology**, v. 16, n. 6, p. 900–905, 1968. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC547551/>. Acesso em: 18 jun. 2020.

GÓMEZ, E. F. et al. Biodegradability of crude glycerol-based polyurethane foams during composting, anaerobic digestion and soil incubation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 102, n. 1, p. 195–203, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101400010X>. Acesso em: 22 jun. 2020.

HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: A review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 49, n. 4, p. 245–252, 2002. Disponível em: <http://dzumervis.nic.in/Biodegradation/pdf/Biodegradation%20of%20polyurethane.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2020.

KHAN, S. et al. Biodegradation of polyester polyurethane by *Aspergillus tubingensis*. **Environmental Pollution**, v. 225, p. 469–480, 2017. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28318785/>. Acesso em: 25 jun. 2020.

KLOSS, J. R. **Síntese e Caracterização de Poliuretanos Biodegradáveis à Base de Poli(e-Caprolactona) Diol**. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/16899/JulianaReginaKloss.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 jun. 2020.

KUPKA, V. et al. Biodegradation of polyurethane-polyhydroxybutyrate elastomeric composite investigated from morphological and structural viewpoint. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 1, p. 1–8, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.46909>. Acesso em: 15 jun. 2020.

LUCAS, N. et al. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review. **Chemosphere**, v. 73, n. 4, p. 429–442, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653508008333>. Acesso em: 20 jun. 2020.

MAGNIN, A. et al. Evaluation of biological degradation of polyurethanes. **Biotechnology Advances**, v. 39, p. 107457, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975019301570>. Acesso em: 28 jun. 2020.

MAHAJAN, N.; GUPTA, P. New insights into the microbial degradation of polyurethanes. **RSC Advances**, v. 5, n. 52, p. 41839–41854, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra04589d/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 17 jun. 2020.

MIAO, S. et al. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 4, p. 1692–1704, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1742706113004327>. Acesso em: 01 jul. 2020.

NARAYANASAMY, M. et al. Extraction and recovery of precious metals from electronic waste printed circuit boards by bioleaching acidophilic fungi. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 1, p. 119–132, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-017-1372-5?shared-article-renderer>. Acesso em: 22 jun. 2020.

OPREA, S.; GRADINARIU, P.; OPREA, V. Properties and fungal biodegradation of the different cellulose derivatives structure included into castor oil-based polyurethane composites. **Journal of Composite Materials**, v. 53, n. 25, p. 3535–3548, 2019. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/0021998319843334>. Acesso em: 15 jun. 2020.

RU, J.; HUO, Y.; YANG, Y. Microbial Degradation and Valorization of Plastic Wastes. **Frontiers in Microbiology**, v. 11, n. April, p. 1–20, 2020. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7186362/>. Acesso em: 05 jul. 2020.

SHAH, A. A. et al. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 246–265, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975008000141>. Acesso em: 03 jul. 2020.

SONG, J. H. et al. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 364, n. 1526, p. 2127–2139, 2009. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstb.2008.0289>. Acesso em: 15 jun. 2020.

SPONTÓN, M. et al. Biodegradation study by *Pseudomonas* sp. of flexible polyurethane foams derived from castor oil. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 85, p. 85–94, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830513002011>. Acesso em: 18 jun. 2020.

TAI, N. L. et al. Aerobic biodegradation of starch–polyurethane flexible films under soil burial condition: Changes in physical structure and chemical composition. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 145, n. April, p. 104793, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0964830519305943>. Acesso em: 28 jun. 2020.

TAN, J.; OHWADA, T. Isolation and identification of microorganisms for polyurethane degradation. **Annals of Tropical Research**, v. 1, p. 57–66, 2019. Disponível em: <https://annalsoftropicalresearch.com/isolation-and-identification-of-microorganisms-for-polyurethane-degradation/>. Acesso em: 15 jun. 2020

VARGAS-SUÁREZ, M.; FERNÁNDEZ-CRUZ, V.; LOZA-TAVERA, H. Biodegradation of polyacrylic and polyester polyurethane coatings by enriched microbial communities. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 103, n. 7, p. 3225–3236, 2019. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Biodegradation-of-polyacrylic-and-polyester-by-Vargas-Su%C3%A1rez-Fern%C3%A1ndez-Cruz/7ec23a1e528dbb18386d846afb3797f338722c03>. Acesso em: 05 jul. 2020

ZHANG, C.; MADBOULY, S. A.; KESSLER, M. R. Biobased polyurethanes prepared from different vegetable oils. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 2, p. 1226–1233, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am5071333>. Acesso em: 08 jul. 2020.