

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio  
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2009

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane  
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho  
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2009): tiragem 200

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.**  
**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

---

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao  
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, 2009.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique  
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

---

© Embrapa 2009



## FOTO/BIODEGRADAÇÃO DE FILMES DE PCL PARA POTENCIAL UTILIZAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS

Rejane Cristina Trombini Pereira<sup>1,2</sup>, José Augusto Marcondes Agnelli<sup>3</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>2</sup>, Sandra Mara Martins Franchetti<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Bioquímica e Microbiologia UNESP R. Claro/SP

<sup>2</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais UFSCar São Carlos/SP

\*samaramf@rc.unesp.br

Projeto Componente: PC 4 Plano de Ação: 01.05.1.01.04.02

### Resumo

Diferentes pré-tratamentos podem ser aplicados à matriz polimérica para facilitar sua degradação, sejam eles: irradiação com luz UV e ação microbiana. Estes tratamentos podem ser empregados isoladamente ou um após o outro, (subsequentemente), para produzir efeitos mais intensos no processo degradativo. Estes filmes de PCL - poli(caprolactona) foram estudados através análises de FTIR, calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria. Os resultados obtidos mostraram que houve um efeito sinérgico na degradação de PCL, após o fototratamento seguido do biotratamento.

**Palavras-chave:** PCL, fototratamento, biotratamento

### Introdução

O PCL é um poliéster linear, hidrofóbico, e parcialmente cristalino que pertence ao grupo dos polímeros sintéticos biodegradáveis e que pode ser lentamente consumido por microrganismos Hung e Edelman citados por Scott (1995). Devido a suas propriedades físicas e a sua versatilidade comercial, o PCL tem se tornado não apenas um substituto para polímeros sintéticos não biodegradáveis, mas também para aplicações específicas em diversas áreas da medicina e da agricultura (DUBOIS et al., 1991; POTTS e JELINEK, 1965). A principal limitação do PCL é sua temperatura de fusão baixa ( $T_m$  65°C), que pode ser superada pela mistura com outros polímeros (KESEL et al., 1997).

Outra solução é o preparo de nanocompósitos de PCL que podem conter, por exemplo, silicatos laminados. Alguns estudos nesta área (USUKI et al., 1993; MESSERSMITH e GIANNELIS, 1993)

evidenciaram a melhora nas propriedades deste material.

O início deste trabalho foi focado apenas no estudo do comportamento de fotodegradação, biodegradação e foto/ biodegradação dos filmes de PCL.

### Materiais e métodos

Neste trabalho utilizou-se PCL da Solvay (K6800),  $M_w$  85000 g/mol.

O PCL foi processado inicialmente utilizando-se um misturador interno (Reômetro de Torque Haake), 50 rpm, por 5 minutos e com temperatura imposta de 160°C.

Os filmes foram obtidos por fusão do material obtido anteriormente, em prensa hidráulica com aquecimento à temperatura de 180°C, e submetidos à pressão de 44.5 kgf/cm<sup>2</sup>, obtendo-se filmes com espessura de aproximadamente 100 µm.

### Fototratamento

Os filmes foram fototratados por irradiação de UV com lâmpada de mercúrio de 400W por um período de 15 horas. Durante a radiação, em um sistema fechado de ventilação e exaustão apropriado, as amostras foram colocadas a uma distância de 30 cm da fonte.

### Tratamento Microbiano em Meio Líquido

O inóculo em suspensão do fungo *Phanerochaete chrysosporium*, foi colocado em meio de cultura líquido Sabouraud-Malte (10g/L peptona, 40g/L glucose e 20g/L malte), previamente esterilizados.

As amostras de filmes poliméricos, em duplicatas, foram adicionadas neste meio de cultura, e mantidas a 28°C, durante 4 meses, em câmara de incubação. Após este tratamento, os filmes foram retirados, lavados rigorosamente com água destilada, secos em papel de filtro e em seguida colocados em dessecador a vácuo, por 48 horas (MARTINS-FRANCHETTI, 1999; CAMPOS et al., 2003).

As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras foram feitas no espectrofotômetro modelo FTIR 8300, Shimadzu, com resolução 4 cm<sup>-1</sup>.

As medidas de DSC dos filmes poliméricos foram realizadas no equipamento DSC Ta Instrumental QS 100, na faixa de temperatura 25°C a 220°C, com uma taxa de aquecimento 10°C/min.

A microscopia dos filmes foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Carl Zeiss DSM 940-A, operando a 5 e 10KV, 200x de aumento (ESALQ-USP-Piracicaba). As amostras foram recortados e acoplados nos *stubs* e recobertos com ouro, utilizando o metalizador Bal-Tec SCD 050.

As análises termogravimétricas foram realizadas num aparelho de TG Ta Instrumental QS 500, com faixa de temperatura 25°C a 600°C, e taxa de aquecimento foi de 10°C/min.

### Resultados e discussão

Após o fototratamento, a amostra de PCL apresentou-se mais opaca que a amostra original. Após o biotratamento houve um amarelamento da amostra e após o foto/biotratamento houve além do amarelamento e da maior opacidade, uma maior fragilidade. Neste caso, houve, aparentemente, um efeito sinérgico dos dois tratamentos favorecendo a degradação do polímero.

Os filmes foto/biotratados tiveram sua resistência e temperaturas de decomposição diminuídas.

Através do FTIR, verificou-se que o foto, bio e foto/biotratamento induziram à mudanças nos grupos O-C-C (deslocamentos da banda a 1280 cm<sup>-1</sup>) e presenças de novas bandas a: 1163 cm<sup>-1</sup>, atribuída a grupos C-C(=O)-O e a 3437 cm<sup>-1</sup>, atribuídas a alcoóis e ácidos, confirmados pela presença da banda a 669 cm<sup>-1</sup>. Estes resultados concordam com os de degradação de filmes de PCL obtido por *casting* em dicloroetano (CAMPOS, 2004).

### Conclusões

O duplo tratamento (foto e bio) parece ser mais eficiente na degradação de filmes de PCL. Podendo este tipo de tratamento ser estendido à nanocompósitos de PCL.

### Agradecimentos

FAPESP, EMBRAPA, UNESP, FINEP/MCT, CNPq.

### Referências

- CAMPOS, A. **Blendas de PVC/PCL foto/termo e biotratadas com fungos de solo (*Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigates*)**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Depto. Bioq. Microb., Unesp, Rio Claro.
- CAMPOS, A.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; AGNELLI, J. A. M. Biotransformation of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(vinyl chloride) blend. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 34, Suppl. 1, p. 111-113, 2003.
- MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; SILVA, R. R.; TROMBINI, R. C. Biotransformation of PVC films by liquid waste from landfill. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 66, p. 133-136, 1999.
- HUNG, S. J.; EDELMAN, P. G. In: SCOTT, G.; GILEAD, D. (Ed.). **Degradable polymers: principles and applications**. London: Chapman & Hall, 1995. cap. 2.
- DUBOIS, P.; JACOBS, C.; JEROME, R.; TEYSSIE P. **Macromolecules**, Easton, v. 24, p. 2266, 1997.
- POTTS, J. E.; JELINEK, H. H. G. (Ed.). **Aspect degradation and stabilization of polymers**. Amsterdam: [s. n.], 1965.
- KESEL, C. D.; WAUVEN, C. V.; DAVID, C. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 55, p. 107, 1997.
- USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A. **Journal of Material Research**, [S. l.], v. 8, p. 1179, 1993.
- MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. **Chemistry Materials**, [S. l.], v. 5, p. 1064, 1993.