

INCORPORAÇÃO DE BIOCIDA EM POLIPROPILENO

Erik William Moura

Centro Universitário Padre Anchieta

Flávio Gramolelli Júnior

Centro Universitário Padre Anchieta

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar e testar o desempenho da incorporação de um agente antimicrobiano em resina de polipropileno para a injeção de peças plásticas. Foram realizados testes para a verificação da ação de um agente microbicida capaz de inibir a ação de bactérias e fungos em materiais plásticos. As principais etapas deste trabalho foram as incorporações do biocida em polipropileno, extrusão e granulação do polímero, testes físicos e microbiológicos. Os resultados deste estudo demonstram um efeito positivo na inibição do crescimento de bactérias e também um aumento na resistência do material.

Palavras-chave: Polipropileno. Agentes biológicos degradadores. Biocidas.

Abstract

The objective of this paper was to study and test the entry of an antimicrobial agent in the polypropylene resin for the injection of plastic parts. Tests have been performed to check the action of a microbicide agent capable of inhibiting the action of bacteria and fungi in plastics. The main stages of this work involved the entry of the biocide in polypropylene, extrusion and granulation of the polymer, physical and microbiological tests. The results of this study have shown a positive effect in inhibiting the growth of bacteria and also in increasing the strength of the material.

Keywords: Polypropylene. Biological agents. Biocide.

1 – INTRODUÇÃO

A utilização de polímeros para as mais diversas finalidades induz à busca de novos compostos que possam aumentar o tempo de vida útil do produto. Dos agentes degradadores, os biológicos também são de grande importância econômica.

Um bom conservante antimicrobiano deve ser tóxico ao ataque de agentes biológicos, mas não para homens ou animais. Quando incorporados nos materiais poliméricos, os biocidas devem ter ação inibidora e letal contra agentes deterioradores, alta penetrabilidade e facilidade na incorporação, alto

grau de fixação no material, não ser prejudicial às características físicas e mecânicas do polímero, além de apresentar segurança para manipulação.

Os biocidas organosintéticos são substâncias químicas destinadas a eliminar todas as pragas nocivas ao produto que se quer preservar. Porém, devido à alta toxicidade, o uso de biocidas vem crescendo em todo o mundo, provocando sérios problemas para o homem e o meio ambiente.

O polímero por si só não é suscetível à contaminação por bactérias, fungos ou algas, mas sim os componentes de sua formulação. A composição de uma resina polimérica possui nutrientes capazes de alimentar colônias de microorganismos, tais como plastificantes e modificadores de processo, que são moléculas suscetíveis a ataques enzimáticos, já que os microorganismos buscam uma fonte de carbono em alguns ingredientes da fórmula.

Novos biocidas orgânicos vêm sendo desenvolvidos há pouco mais de uma década com o objetivo de substituir os preservantes tóxicos utilizados em materiais. Com isso, justifica-se o estudo da incorporação de biocidas em polipropileno e a avaliação da atividade antimicrobiana de uma nova geração de preservantes produzidos industrialmente.

O mercado de biocidas para plástico se configura em nichos. Os fabricantes dessas especialidades químicas confirmam se tratar de um setor pouco dinâmico e marcado por pequenos volumes. A falta de informação a respeito dos benefícios do aditivo compromete o seu avanço, assim como a escassez de regulamentações sobre o seu uso. No entanto, nem por isso os produtos são desprovidos de qualidade ou deixam de estar em linha com as tendências apontadas por importantes segmentos, como o de preservantes para tintas. Essa postura se comprova com o desenvolvimento de moléculas mais ambientalmente seguras e de baixa toxicidade.

A preocupação da indústria alimentícia em proteger os alimentos contra bactérias deve ser constante, mas, em muitos casos, fica restrita à etapa do processamento. Nesses casos, quando os alimentos passam para os baús frigoríficos dos caminhões, acabam por ficar sem a devida precaução, comprometendo a “qualidade microbiológica” e a proteção do alimento.

Outro mercado que está órfão de produtos dessa qualidade é o mercado chamado de linha branca, onde estão inseridos os fabricantes de geladeiras, fogões, entre outros. Nesse mercado é usado um grande volume de PP, e até o momento não há informações sobre o desenvolvimento de produtos para esta linha, podendo ser citados alguns pontos de ação microbiana, como o coletor de água de degelo dos refrigeradores, onde, com umidade e temperatura ideal para a proliferação de fungos e bactérias, estas entopem os coletores fazendo com que essa água passe a escorrer para outras partes do refrigerador.

2 – OBJETIVOS

São objetivos deste trabalho:

- Testar e avaliar procedimentos de incorporação de biocidas em polipropileno;
- Avaliar a atividade antimicrobiana de um biocida incorporado em material polimérico;
- Avaliar propriedades físicas de um PP com biocida incorporado.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos cujo volume mais cresce atualmente no mundo. O PP apresenta baixo custo e propriedades adequadas a produtos industriais e de consumo, é um material leve, flexível, de excelente resistência química e alta temperatura de fusão. Essas propriedades contribuem para sua extensa gama de aplicações (MANO, 1991).

Hoje em dia o polipropileno está sendo qualificado entre um plástico de grande consumo e um plástico de engenharia, ao lado da resina ABS. Estudos apontam que ¼ do polipropileno é utilizado em aplicações técnicas.

Existe um conjunto de três tipos de PP: homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos, com índice de fluidez podendo variar entre 0.6 a 100g/10 min (MICHAELI, 2005).

Os homopolímeros são produzidos pela polimerização única do propeno. Os homopolímeros apresentam alta isotacicidade, por conseguinte elevada cristalinidade, alta rigidez, dureza e resistência ao calor (CALLISTER, 2006).















Os copolímeros randômicos são obtidos quando se adiciona ao propeno um segundo monômero (normalmente eteno) no reator. As moléculas de eteno são inseridas aleatoriamente, o que reduz a cristalinidade do material. Por este motivo, os copolímeros randômicos apresentam maior transparência, menor temperatura de fusão e são mais resistentes ao impacto à temperatura ambiente que os homopolímeros.





Os copolímeros heterofásicos (muitas vezes também chamados de copolímeros de impacto ou de bloco) são produzidos em dois reatores em série; no primeiro se polimeriza somente o propeno e no segundo uma fase elastomérica composta de propeno e eteno. Por apresentar estas duas fases, os

copolímeros heterofásicos perdem transparência, porém apresentam elevada resistência ao impacto tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas.

A Tabela 1 apresenta as principais características dos diferentes tipos de polipropilenos. A escolha do tipo mais adequado à aplicação final deve ser baseada no desempenho requerido no uso final, mais do que no método de processamento aplicado. O polipropileno pode ser processado de várias formas; as mais conhecidas são: sopro, injeção e extrusão.

Tabela 1 – Principais características dos diferentes tipos de polipropileno.

Tipo	Rigidez	Transparência	Resistência ao Impacto	
			Temperatura Ambiente	Temperatura Baixa
Homopolímero		  *		
Copolímero Randômico		  *		
Copolímero Heterofásico				

Legenda:  Fraco  Regular  Bom  Muito bom * Para tipos clarificados Fonte: Borealis Brasil

3.2 Biocida

Os biocidas organosintéticos foram popularmente conhecidos como agroquímicos ou defensivos agrícolas. São substâncias químicas naturais ou sintéticas destinadas a eliminar todas as pragas nocivas ao produto que se quer preservar. Surgiram no século XX, na década de 1950, com o aproveitamento das estruturas laboratoriais criadas para produção de compostos químicos durante a 2ª Guerra Mundial, para dizimar o inimigo (MORAGAS; SCHNEIDER, 2003).

O uso de biocidas vem crescendo em todo o mundo, provocando sérios problemas para o homem e o meio ambiente. Muitas são as aplicações desses compostos, que podem ser utilizados principalmente pela agricultura em etapas dos mais diversos cultivos, como tratamento de pré-plantio, tratamentos de pré-emergência das plantas, na pós-emergência e a esterilização do solo. Porém, o uso de biocidas tem sido ampliado na última década e já é incorporado em diversos materiais, como tintas, polímeros, madeiras, alimentos e produtos de higiene pessoal.

Dentre os preservantes normatizados no Brasil pela NBR 8456, e de conhecimento internacional, estão os chamados de hidrossolúveis e óleosolúveis. Os hidrossolúveis (dissolvidos em água) mais comuns são o CCA e o CCB, que asseguram sua eficácia quando aplicados por meio de pressão, utilizando-se uma autoclave.

Entre os oleosos, o mais difundido é o creosoto, um destilado do alcatrão de carvão mineral obtido pela carbonização do carvão betuminoso a alta temperatura, com faixa de ebulição de no mínimo 125°C e começando em torno dos 200°C. Destinado à preservação de madeiras, o cresoto tem baixo custo e uma alta toxicidade a organismos que destroem o material (BRAND; ANZALDO; MORESCHI, 2006).

Recentemente, os biocidas organosintéticos têm sido complexados com metais para desenvolver a atividade antioxidante e, dessa forma, prevenir a degradação dos materiais a serem preservados.

As questões ambientais e de saúde também têm que ser levadas em conta quando da escolha de um biocida. Por isso, indústrias especializadas na produção e formulação de biocidas têm investido em pesquisa e desenvolvimento de agentes preservantes mais eficazes e menos tóxicos.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção experimental, foram utilizados materiais de primeira qualidade, disponibilizados pelas empresas Borealis Brasil S/A e IPEL Ltda. A formulação do produto foi desenvolvida para dar uma característica de produto de alta qualidade, com alta propriedade mecânica e térmica, para que o produto final possa ser utilizado em uma gama de aplicações, tanto nobre como de baixa exigência.

O polipropileno utilizado foi o H 503, fornecido pela Petroquímica Braskem em forma de peletes, de índice de fluidez de 3,4 g.10 min⁻¹(ASTM D1238, 230 °C E 2,16 kg) e densidade de 0,90 g.cm⁻³. O polímero foi utilizado como fornecido. O biocida fornecido pela empresa Ipel é o FBP - 435 líquido.

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Extrusora dupla-rosca Werner Pfleiderer ZSK 25;
- Dosadoras Brabender;
- Misturadores: Henschel, Orizon;
- Balanças: Marte AC/10K e Ohaus Analytica;
- Banheira para resfriamento do espaguete;
- Bomba de Vácuo;
- Exaustor para Secagem de Espaguete;

- Granulador Rieter;
- Injetora;
- Silo de Homogeneização de Produto Acabado;
- Unidade de Resfriamento da Extrusora;
- Capela de fluxo laminar;
- Incubadora;
- Placas de Petri.

4.1 Misturas obtidas por forma estática

As misturas de PP com biocida foram efetuadas num misturador denominado Henschel com capacidade para no máximo 8 kg e com rotação de 30 a 50rpm. A pesagem das matérias-primas foi executada em duas balanças, AC 10K Marte e Ohaus Analytica, sendo esta última utilizada para pesagem de pigmentos e peróxidos em pequenas quantidades (até 10g).

Foram preparadas executadas duas formulações: com 0,5% e 1% de biocida incorporado em uma massa de 25Kg de polipropileno.

O tempo de mistura foi de quatro minutos com a velocidade do misturador em 35 rpm. Esta condição foi escolhida após uma série de experimentos de incorporação previamente realizados.

4.2 Extrusão e peletização

A preparação dos peletes de PP com biocida incorporado foi efetuada numa extrusora dupla-rosca corotacional, Werner Pfleiderer ZSK 25, com os perfis de temperatura inseridos da seguinte forma: 190°C na zona de alimentação; 200°C na zona de descompressão e degasagem; 205°C-210°C na zona final e cabeçote.

Quando atingido o range das temperaturas, foi iniciada a extrusão, com rotação de 100 rpm para que não houvesse muito atrito do material com a rosca e o canhão da extrusora.

O produto foi produzido via um perfil de espaguete e depois granulado em um granulador denominado Rieter, com espessura de 3 a 4 mm. A Figura 1 apresenta um esquema típico de uma extrusora de espaguetes.

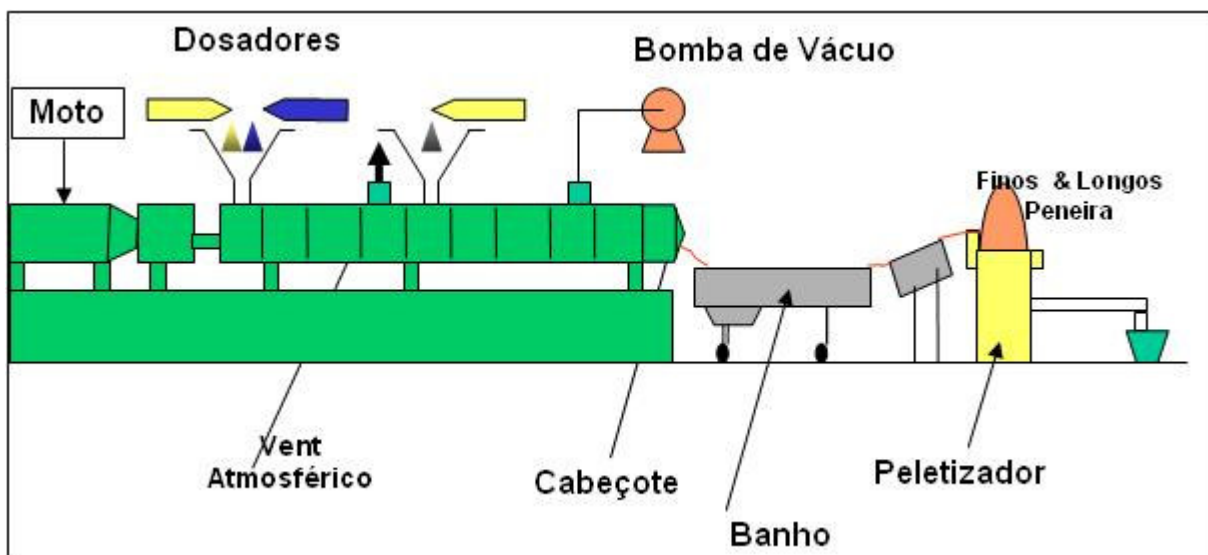


Figura 1 – Esquema típico de uma extrusora de espaguetes.

4.3 Obtenção do corpo de prova para ensaios

Com o biocida incorporado no PP e produto granulado, partiu-se para a obtenção do corpo de prova tipo “gravata” e plaquetas para realização dos ensaios microbiológicos pré-definidos. A Figura 2 apresenta a injetora Battenfeld, modelo plus 35, a 220°C, utilizada no processo. Os corpos de prova para os testes microbiológicos foram padronizados, sendo que todas as amostras tiveram a geometria em forma de esfera, com 40 mm de diâmetro e 03 mm de espessura.



Figura 2 – Injetora Battenfeld usada para obtenção dos corpos de prova.

4.4 Preparação do Meio de Cultura

Os meios de cultura líquidos contêm todos os nutrientes necessários ao crescimento do microrganismo, dissolvidos em água. Uma vez preparado, esse pode ser inoculado com uma cultura pura do microrganismo. Neste trabalho, foi cultivado e incubado o *Aspergillus Niger*. Para averiguar o grau de pureza do inóculo preparado, recorreu-se à transferência de uma amostra do inóculo para a superfície de um meio de cultura sólido com a mesma composição, contido numa placa de Petri.

Os meios de cultura sólidos foram preparados a partir da adição, ao meio líquido correspondente, de um agente solidificante, o Agar, com uma concentração de cerca de 1,5-2% p/v, antes da esterilização do meio. Os meios de cultura podem ainda ter um estado físico intermédio (semi-sólido), que foi obtido por meio da adição de uma quantidade reduzida de agente solidificante (0,3 a 0,5% de Agar). A consistência menos firme destes meios permite a mobilidade de microrganismos que sejam móveis, o qual foi utilizado nos testes deste trabalho.

4.5 Análise microbiana

O procedimento do ensaio microbiológico foi executado de acordo com os padrões laboratoriais, e todas as metodologias de análise foram seguidas passo a passo e acompanhadas pela professora Veronica Cristina Gomes Soares, para que não houvesse nenhuma alteração nos resultados obtidos, devido a erros ocorridos na manipulação do material e preparação dos meios de cultura, desde a preparação do meio mínimo até a aplicação do mesmo com o fungo nas placas de Petri e a aplicação do corpo de prova.

O primeiro passo do ensaio foi aquecer o substrato (Meio Mínimo), para obtenção de uma solução homogênea e líquida. Após a obtenção do líquido, a solução foi resfriada até 45°C e em seguida foi inserido o fungo *Aspergillus Niger*.

Após a inserção do fungo no meio mínimo, a amostra foi diluída em 9 (nove) placas de Petri, e foram inseridos em cada uma os corpos de prova com 0% de Biocida (3 corpos), 0,5% (3 corpos) e 1,0% (3 corpos).

Após a inclusão dos corpos na placa de Petri, as placas foram colocadas na geladeira em temperatura especificada a 20°C para a proliferação do fungo *Aspergillus Niger* (Figura 3).



Figura 3 – Placas de Petri armazenadas para a proliferação do fungo.

Passados sete dias, as placas foram retiradas da incubadora DBO e foi observado o crescimento do fungo e o ataque do mesmo nos corpos de prova. A Figura 4 apresenta os resultados, que foram considerados satisfatórios.

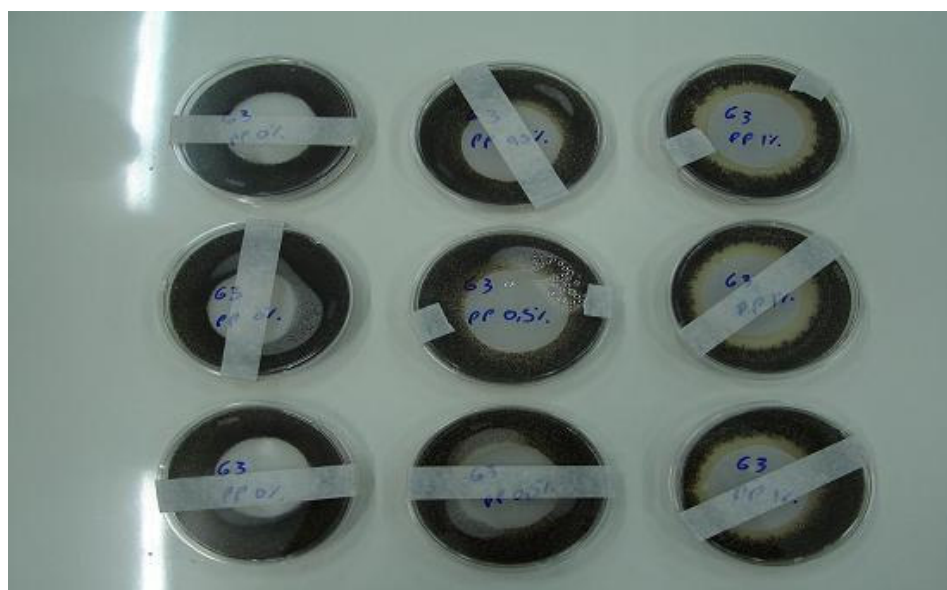


Figura 4 – Placas de Petri após sete dias.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a finalização do trabalho, constatou-se a inibição do crescimento do fungo *Aspergillus Niger* no PP incorporado com biocida, sendo a concentração de 1,0% a que apresentou melhor resultado. A Figura 5 apresenta um esquema da inibição do biocida nos corpos de prova, indicando a

diferença da preservação nos corpos de prova com diferentes concentrações de biocidas incorporados.

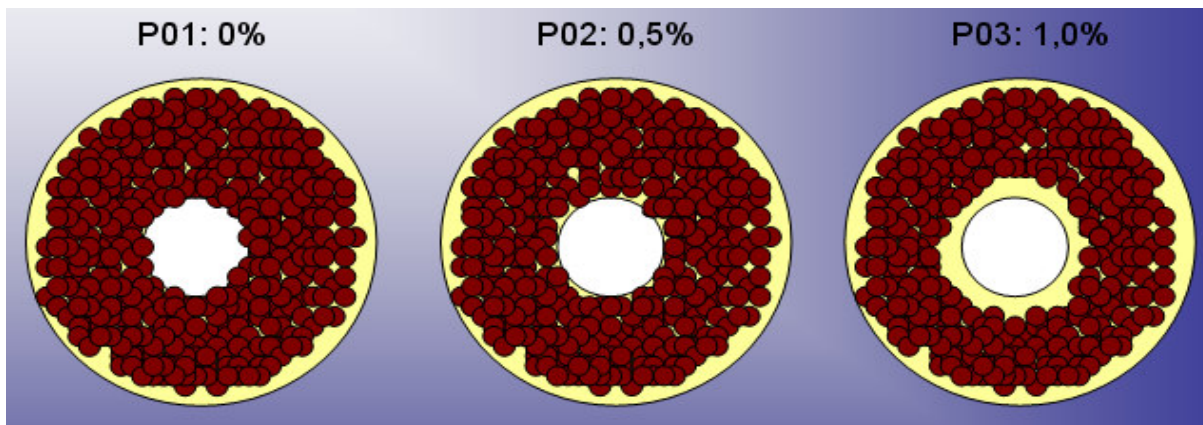



Figura 5 – Apresentação esquemática da inibição do biocida.

Os testes físicos apresentaram pequena redução na resistência ao teste do módulo de flexão. Porém, os testes também apresentaram excelente aumento na resistência ao teste de impacto, cujo valor para o corpo de prova com 1,0% de biocida incorporado é praticamente o triplo do valor para o corpo de prova sem biocida (Figura 6).

 BOREALIS		SKILL CENTER – ITATIBA RELATÓRIO DE SOLICITAÇÃO DE ENSAIO ESPECIAL	
SOLICITANTE: Vagner alves		SEE NÚMERO:	
ÁREA: Produção		ABERTURA:	
CLIENTE:		ENCERRAMENTO:	
AMOSTRAS TESTADAS:		PRAZO:	

OBJETIVO:

DESCRIÇÃO DO ENSAIO: Os ensaios foram realizados conforme NORMA ISO.

RESULTADOS OBTIDOS:

Propriedades Testadas	Condição	Unidade	Método do Teste	PP	PP+0,5%	PP+1,0%
HDT – Método A *	264 Psi	°C	ISO 75	57,1	56,5	55,4
Temperatura de Fusão	20°C/min	°C	ISO 11357-3			
Temperatura de Cristalização	20°C/min	°C	ISO 11357-3			
Izod s/ entalhe	23°C	kJ/m ²	ISO 180	39,4	45,5	99,2
Módulo de Flexão	23°C mm/min	Mpa	ISO 178	1507	1479	1470

Figura 6 – Resultados dos testes físicos.

6 – CONCLUSÕES

Com o presente trabalho, pode-se constatar a viabilidade da incorporação de biocidas em PP, vislumbrando o desenvolvimento de novos produtos e a substituição de materiais suscetíveis a ataques microbiológicos, sem a redução de propriedade mecânicas desejadas.

REFERÊNCIAS

ANDREOLI, T. J. P.; KANEKO, T. M.; OHARA, M.T. Análise de qualidade microbiana de produtos não estéreis. In: **Controle biológico de qualidade de produtos farmacêuticos, correlatos cosméticos**. São Paulo: Atheneu, p.81-103, 2003.

BRAND, M. A.; ANZALDO, J.; MORESCHI, J. C. Novos produtos para o tratamento preservante da madeira. Curitiba, 2006.

CALLISTER, W.D. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

MANO, E.B. Polímeros como Materiais de Engenharia São Paulo: Edgard Blücher. 1991.

MICHAELI, W. Tecnologia dos plásticos 1ed. São Paulo: Ed. E. Blucher. 2005.

MORAGAS, W. M.; SCHNEIDER, M. de O. Biocidas: Suas Propriedades e seu Histórico no Brasil. **Caminhos de Geografia** v.3, n.10, p.26-40, 2003.