

**DEGRADAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS
POR MICRORGANISMOS DE
SOLO E DE CHORUME.**

ADRIANA DE CAMPOS

**Tese apresentada ao Instituto de Biociências
da Universidade Estadual Paulista “Julio de
Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro,
para a obtenção do título de Doutor em
Ciências Biológicas (Área de Concentração:
Microbiologia Aplicada)**

Rio Claro
Estado de São Paulo – Brasil
Agosto de 2008

**DEGRADAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS
POR MICRORGANISMOS DE
SOLO E DE CHORUME.**

ADRIANA DE CAMPOS

Orientador: Profa. Dra. SANDRA MARA MARTINS FRANCHETTI

**Tese apresentada ao Instituto de Biociências
da Universidade Estadual Paulista “Julio de
Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro,
para a obtenção do título de Doutor em
Ciências Biológicas (Área de Concentração:
Microbiologia Aplicada)**

Rio Claro
Estado de São Paulo – Brasil
Agosto de 2008

Dedico

À Deus, em sua infinita sabedoria.

À Profa. Dra. Sandra, pelos ensinamentos e amizade.

Aos meus pais, pelo carinho e dedicação de todos esses anos.

Ao Waldinei, meu amado marido, pelo carinho e apoio.

Agradecimentos

À Deus por sempre me iluminar e me guiar...

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo- FAPESP- pelo apoio financeiro.

Meu agradecimento especial a minha orientadora, professora Dra. Sandra Mara Martins Franchetti, pela oportunidade oferecida, pela orientação, dedicação, paciência e principalmente pela amizade de todos esses anos.

Um agradecimento especial deve ser feito também à Maria Luiza B. O. Rodrigues, por ser uma excelente técnica, sempre me auxiliou nos experimentos e por sua grande amizade, proporcionando bons momentos de trabalho.

Aos professores que participaram da banca: Dra. Eliana A. R. Duek, Dra. Derlene Atilli de Angelis, Dr. Marcos Monteiro, Dr. José Carlos Marconato e Dra. Sandra M. Martins Franchetti, pelas sugestões e correções.

Aos demais técnicos que forneceram condições adequadas para o desenvolvimento dos trabalhos.

Aos colegas do meu grupo, pela convivência e troca de conhecimentos.

Aos meus amigos, pelo apoio e pelas agradáveis horas de almoço.

Aos professores do departamento de bioquímica, pelos ensinamentos.

Aos jardineiros, pela ajuda na coleta de solo para os experimentos.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram. Aos meus pais, Yvone e Manoel, que me deram não somente a vida, mas principalmente a minha educação e condições de estudo. As minhas irmãs Andréa e Ana Paula por torcerem por mim.

Eu fortemente agradeço ao Waldinei, por sua extensa paciência, pelo seu amor, por sempre estar disposto a me ajudar em qualquer situação e principalmente pelo seu apoio que me conforta e me deixa mais forte para superar meus desafios.

A todos que contribuíram e incentivaram na realização desse trabalho, muito obrigada.

RESUMO

Os plásticos vêm sendo cada vez mais utilizados em nosso cotidiano em diversos tipos de produtos, no entanto, esses materiais são muito persistentes no ambiente, o que aumenta a quantidade de resíduos plásticos depositados nos aterros sanitários.

A mistura de polímeros buscando obter materiais com diferentes propriedades mecânicas e degradativas pode ser um caminho para facilitar a adesão microbiana na matriz polimérica e contribuir para alterar o tempo de degradação desses materiais em aterros sanitários.

Este trabalho teve como objetivo investigar a biodegradação de filmes de blendas de PP/PCL obtidos por fusão e PVC/PCL, PVA/PCL e PVA/PVC obtidos por casting, utilizando microrganismos do solo e de chorume, através dos métodos de respirometria de Bartha, Espectroscopia de Absorção no infravermelho (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Medidas de ângulo de contato e Perda de massa.

Os resultados mostraram que no solo, os filmes sofreram biodegradação oxidativa. Com a adição de chorume, ocorreu uma erosão superficial e diminuição da biodegradação, devido à mudança no sistema microbiano.

A biodegradação em todos os filmes foi influenciada pela morfologia da matriz polimérica (principalmente a cristalinidade).

O PVA favorece a biodegradação do PVC e o PVC inibe a degradação do PVA. Efeito semelhante ocorre com PVC/PCL. O PCL favorece a biodegradação do PVC na blenda e o PVC inibe a rápida biodegradação do PCL.

A presença de grupos ésteres na matriz polimérica é fundamental para a ação microbiana, isto é, hidrólise enzimática dos mesmos. Um aumento de cristalinidade do polímero também é considerado um processo degradativo.

ABSTRACT

Plastics are being increasingly used in our daily life in different types of products, however, these materials are very persistent in the environment, which increases the amount of plastic waste deposited in landfills. The mixture of polymers in different mechanical and degradative properties can be a way to facilitate the microbial adhesion in the polymeric matrix and help to modify the time of degradation of these materials in landfills.

This work aims to investigate the biodegradation of films from blends of PP / PCL, obtained by melting and PVC / PCL, PVA / PCL and PVA / PVC, obtained by casting, using microorganisms soil and chorume, through methods of Bartha's respirometry, Spectroscopy infrared absorption (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), angle of contact and loss of weight.

The results showed that in the soil, the films have undergone oxidative degradation. With the addition of chorume, there was a surface erosion and decreased degradation, due to the change in the microbial system.

The degradation in all films was influenced by the morphology of the polymer matrix (mainly crystallinity).

The degradation of PVA helps the blend (PVA/PVC) degradation and the PVC inhibits the degradation of the PVA in the blend. Similar effect occurs with PVC/PCL. PCL helps the degradation of PVC in the blend and PVC inhibits the degradation of the PCL.

The ester group presence in polymer matrix is fundamental to allow the microbial action, i.e., enzymatic hydrolysis of these groups. Polymer crystallinity increase is considered a degradative process.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	2
2.1. Polímeros e Blendas Poliméricas.....	2
2.2. Biodeterioração.....	7
2.3. Solo e microrganismos.....	14
2.4. Métodos de Determinação da Biodegradação de Polímeros e Blendas.....	16
3. MATERIAL E MÉTODOS	23
Polímeros	23
Preparo dos filmes	23
3.1. Medidas de massa	24
3.2. Tratamento microbiano.....	25
3.3. Análise do solo.....	30
3.4. Análise de inibição	30
3.5. Hidrólise química de poliésteres.....	30
3.6. Quantificação de PVA por análise espectrofotométrica.....	31
3.7. Adaptação dos microrganismos de solo e chorume com a solução de PVA.....	31
3.7.1. Preparo da Curva de Calibração	32
3.8. Métodos de Análise de Filmes.....	32
3.8.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	32
3.8.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	33
3.8.3. Termogravimetria (TG)	33
3.8.4. Ângulo de Contato	33
3.8.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
1ª PARTE	35
4.1. Filmes de PCL, PVC e PVC/PCL (1:1 w/w) em DMF.....	36
4.1.1. Medidas de Massa.....	36

4.1.2. Características do solo	37
4.1.3. Teste de Inibição	37
4.1.4. Biodegradação - método respirométrico de Bartha	37
4.1.5. Verificação de hidrólise química	39
4.1.5.2. Medidas de Massa.....	39
4.1.5.2. FTIR.....	39
4.1.5.3. Microscopia eletrônica de varredura	39
4.1.6. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	40
4.1.6.1. FTIR de filmes incubados em Coluna de Solo sem e com chorume.	40
4.1.6.2. FTIR de filmes de PVC incubados durante 120 dias em coluna de solo e solo com chorume.....	40
4.1.6.3. FTIR de filmes de PCL incubados durante 60 dias em coluna de solo e solo com chorume	41
4.1.6.4. FTIR de filmes de PVC/PCL incubados em Coluna de Solo e solo com chorume	43
4.1.7. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	44
4.1.8. Análise de TG	51
4.1.9. Medidas de Ângulo de Contato dos filmes tratados em coluna de solo.	52
4.1.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
4.1.10.1 MEV de filmes de PVC (DMF).....	53
4.1.10.2. MEV de filmes de PCL (DMF)	53
4.1.10.3. MEV de filme de PVC/PCL 1:1 (DMF).....	55
4.1.11. CONCLUSÕES PARCIAIS	55
2ª PARTE	57
4.2. Filmes de PP, PCL e PP/PCL (1:1 w/w) por fusão.....	57
4.2.1. Medidas de Massa.....	58
4.2.2. Teste de inibição	58
4.2.3. Ensaio de biodegradação utilizando o método respirométrico de Bartha.....	59
4.2.4. Verificação de hidrólise química	60
4.2.4.1. Medidas de Massa.....	590
4.2.4.2. FTIR.....	61
4.2.4.3. MEV.....	61

4.2.5. FTIR de filmes incubados em Coluna de Solo sem e com chorume.	62
4.2.5.1. FTIR de filmes de PCL incubados em coluna de solo com e sem chorume.....	62
4.2.5.2. FTIR de filmes de PP incubados em coluna de solo com e sem chorume.....	64
4.2.5.3. FTIR de filmes de PP/PCL incubados em coluna de solo com e sem chorume	64
4.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	66
4.2.7. Medidas de Ângulo de Contato dos filmes tratados em coluna de solo.	690
4.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
4.2.9. CONCLUSÕES PARCIAIS	74
3ª PARTE	75
4.3. Filmes de PVA, PCL e PVA/PCL (4:1 w/w) em DMF.	75
4.3.1. Medidas de Massa.....	76
4.3.2. Teste de inibição	76
4.3.3. Verificação de hidrólise química	76
4.3.4. Ensaio de biodegradação utilizando o método respirométrico de Bartha.....	77
4.3.5. FTIR de filmes incubados durante 120 dias em Coluna de Solo sem e com chorume.	77
4.3.5.1. FTIR de filmes de PCL em DMF incubados em Coluna de Solo.....	78
4.3.5.2. FTIR de filmes de PVA original.....	78
4.3.5.3. FTIR de filmes de PVA/PCL 4:1 original	79
4.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	79
4.3.7. Análise termogravimétrica.....	82
4.3.8. Análise quantitativa da concentração de PVA.....	82
4.3.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	83
4.3.10. CONCLUSÕES PARCIAIS	84
4ª PARTE:	85
4.4. Filmes de PVA, PVC e PVA/PVC (1:1 w/w) em DMF.	85
4.4.1. Medidas de Massa.....	86
4.4.2. Teste de inibição	86
4.4.3. Ensaio de biodegradação utilizando o método respirométrico de Bartha.....	86
4.4.4. FTIR de filmes de PVA em DMF original	87
4.4.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	87
4.4.6. Análise termogravimétrica.....	89

4.4.7. Ângulo de contato dos filmes tratados em coluna de solo.....	90
4.4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	91
4.4.8.1. MEV de filmes de PVC	91
4.4.8.2. MEV de filme de PVA.....	91
4.4.8.3. MEV de filmes de PVA/PVC 1:1	92
4.4.9. CONCLUSÕES PARCIAIS	92
5. CONCLUSÕES	93
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
7. APÊNDICE.....	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Perda de massa dos polímeros após o tratamento microbiano.....	35
Tabela 2. Resultado das análises química do solo utilizado.....	36
Tabela 3. Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PVC, PCL e PVC/PCL 1:1	36
Tabela 4: Medidas de ângulo de contato de filmes após tratamento microbiano.....	51
Tabela 5: Perda de massa de PP, PCL e PP/PCL após o tratamento microbiano.....	57
Tabela 6. Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PCL, PP e PP/PCL 1:1	69
Tabela 7. Medidas de ângulo de contato dos filmes de PP e PP/PCL.....	70
Tabela 8. Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PCL, PVA e PVA/PCL 4:1.....	80
Tabela 9. Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PVC, PVA e PVA/PVC.....	87
Tabela 10. Ângulo de Contato dos filmes de PVC e PVA/PVC.	89
APÊNDICE 1- FTIR.....	104
Tabela 1.1- Normalização dos espectros FTIR do PCL original, tratado em solo e solo com chorume ($I_0 = 2864 \text{ cm}^{-1}$).....	105
Tabela 1.2- Normalização dos espectros FTIR do PP tratado em solo ($I_0 = 2720 \text{ cm}^{-1}$)	106
Tabela 1.3- Normalização dos espectros FTIR do PP tratado em solo + chorume ($I_0 = 2720 \text{ cm}^{-1}$).....	106
Tabela 1.4- Normalização dos espectros FTIR da blenda PP/PCL tratado em solo ($I_0 = 2720 \text{ cm}^{-1}$).....	107
Tabela 1.5- Normalização dos espectros FTIR da blenda PP/PCL tratado em solo com chorume ($I_0 = 2720 \text{ cm}^{-1}$).....	108
Tabela 1.6- Normalização dos espectros dos filmes de PVC original, tratado em solo e solo com chorume (Banda padrão interna 1252 cm^{-1}).....	108

Tabela 1.7- Deslocamento e desaparecimento de bandas da blenda PVC/PCL 1:1 tratado em solo.....	109
Tabela 1.8- Deslocamento e desaparecimento de bandas da blenda PVC/PCL 1:1 tratado em solo com chorume.....	109

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de polimerização do Polipropileno.	3
Figura 2. Formas configuracionais do polipropileno; R = CH ₃	4
Figura 3. Fórmula estrutural do PVA	5
Figura 4. Fórmula estrutural do PCL.	6
Figura 5. Fórmula estrutural do PVC.....	7
Figura 6. Biodegradação do PVA por oxidase álcool secundário (SAO) e hidrolase β-dicetona (BDH).....	12
Figura 6a. Mecanismo de desidratação do PVA catalisado por I ₂ -KI.	21
Figura 7. Preparo dos filmes PVC, PCL, PVA, PVC/PCL 1:1, PVA/PCL 4:1 e PVA/PVC 1:1.	23
Figura 8. Preparo dos filmes PP, PCL e PP/PCL 1:1.	23
Figura 9- Aterro Sanitário de Piracicaba – SP	25
Figura 10 – Respirômetro de Bartha (Norma técnica L.6.350 da CETESB, 1990).....	26
Figura 11. Coluna de solo: A- disposição do filme e B- coluna após 4 meses de tratamento.	29
Figura 12. Produção acumulada de CO ₂ durante 120 dias de incubação: A- solo, B- solo com chorume.....	37
Figura 13. MEV do filme A-PCL original e B- PCL 30 dias no tampão fosfato.	38
Figura 14. Espectro de absorção FTIR de filmes de PVC original e após tratamento microbiano: A- solo, B- solo com chorume.....	39
Figura 15. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e tratado com microrganismos de solo: A- 30 dias, B- 60 dias.	40
Figura 16. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e tratado com microrganismos de solo e chorume: A- 30 dias e B- 60 dias.	41
Figura 17. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e após tratamento microbiano: A- solo, B- solo com chorume.....	42
Figura 18 Curva DSC de filmes de PVC original e após tratamento microbiano: A- em solo e B- solo com chorume	44
Figura 19. Curva DSC de filmes de PCL original e após tratamento microbiano: A- em solo e B- solo com chorume.	45

Figura 20. Curva DSC de filmes de PVC/PCL original e após tratamento microbiano: A- em solo e B- solo com chorume.	46
Figura 21. Curva DSC de filmes de PCL original e PVC/PCL original.....	47
Figura 22. Curvas de TG dos filmes de PVC original, tratado em solo e em solo com chorume.	50
Figura 23. Análise visual do PCL original, PCL após tratamento microbiano e PCL após 30 dias no solo observado pelo microscópio ótico.	51
Figura 24. MEV de filmes de PVC (DMF): A-original, B-tratado em solo e C-tratado em solo com chorume	52
Figura 25. MEV de filmes de PCL (DMF): A-original, B-tratado em solo, 30 dias.....	53
Figura 25. MEV de filmes de PCL (DMF): C-tratado em solo, 45 dias e D-tratado em solo, 60 dias.	54
Figura 26. MEV de filmes de PCL (DMF): A-tratado em solo com chorume, 30 dias e B-tratado em solo com chorume, 45 dias e C- tratado em solo com chorume, 60 dias..	54
Figura 27. MEV de filmes de PVC/PCL (DMF): A-original, B-tratado em solo e C-tratado em solo com chorume.....	54
Figura 28. Produção acumulada de CO ₂ durante 120 dias de incubação: A- solo, B- solo com chorume.....	58
Figura 28-C. Produção de CO ₂ devido a biodegradação, durante 120 dias de incubação dos filmes de PCL – fusão e PCL – DMF.	59
Figura 29. MEV do filme de PCL original e PCL 30 dias no tampão fosfato.....	60
Figura 30. MEV do filme de PP/PCL original e PP/PCL 30 dias no tampão fosfato	60
Figura 31. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e tratado com microrganismos de solo: A- 30 dias e B- 60 dias.	61
Figura 32. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e tratado com microrganismos de solo + chorume: A- 30 dias e B- 60 dias.....	62
Figura 33. Espectro de absorção FTIR de filmes de PP original e tratado com microrganismos: A- solo e B- solo + chorume.....	63
Figura 34. Espectro de absorção FTIR de filmes de PP/PCL 1:1 original e tratado com microrganismos: A- solo e B- solo + chorume.....	63
Figura 35. Curvas de DSC de filmes de PCL original e após 30 dias de tratamento microbiano: A- solo e B- solo + chorume.	65

Figura 36. Curvas de DSC de filmes de PP original e após 120 dias de tratamento microbiano: A- solo e B- solo + chorume.	66
Figura 37. Curvas de DSC de filmes de PP/PCL original e após 120 dias de tratamento microbiano: A- solo e B- solo + chorume.	67
Figura 38. Curvas de DSC de filmes de PCL original e após 30 dias de tratamento microbiano: A- PCL fusão e B- PCL DMF.	68
Figura 39. MEV de filmes de PCL: A- original e B- solo 30 dias.	70
Figura 39. MEV de filmes de PCL: C- solo 45 dias e D- solo 60 dias.	71
Figura 39. MEV de filmes de PCL: E- solo + chorume 30 dias, F- solo + chorume 45 dias e G- solo + chorume 60 dias.	71
Figura 40. MEV de filmes de PP: A- original, B- solo e C- solo + chorume.	72
Figura 41. MEV de filmes de PP/PCL: A- original, B- solo e C- solo + chorume.	72
Figura 42. Produção acumulada de CO ₂ dos filmes de PVA, PCL e PVA/PCL 4:1: A- em solo e B- em solo com chorume.	76
Figura 43. Espectro de absorção FTIR de filmes de PVA.	77
Figura 44. Espectro de absorção FTIR de filmes de PVA/PCL 4:1 original.	78
Figura 45. Curva de DSC de filmes de A- PVA original e B-PCL original.	79
Figura 46. Curva de DSC de filmes de PVA/PCL 4:1 original.	79
Figura 47. Curvas de TG dos filmes de PVA original.	81
Figura 48. Variação da concentração de PVA na presença de cultura mista adaptada. .	82
Figura 49. MEV de filmes de: A- PCL original, B- PVA original e C- PVA/PCL 4:1 original.	82
Figura 50. Produção acumulada de CO ₂ , devido a biodegradação dos filmes, durante 120 dias de incubação, A- filmes em solo e B- filmes em solo com chorume.	85
Figura 51. Curvas de DSC de filmes de: A-PVA original e B- PVA/PVC original.	86
Figura 52. Curvas de TG de filmes de PVA original, da blenda PVA/PVC e do filme de PVC.	88
Figura 53. MEV de filmes de: A-PVA original e B- PVC original.	90
Figura 54. MEV de filmes de PVA/PVC 1:1 original.	91
APÊNDICE 2 - TERMOGRAVIMETRIA (TG).	110
Figura 2.1- Curva TG e DTG do filme de PVC/PCL 1:1 original.	111

Figura 2.2- Curva TG e DTG do filme de PVC tratado em solo.....	111
Figura 2.3- Curva TG e DTG do filme de PVC tratado em solo com chorume.....	111
Figura 2.4- Curva TG e DTG do filme de PVA original.....	112
Figura 2.5- Curva TG e DTG do filme de PVA/PVC 1:1 original.....	113
APÊNDICE 3 – TESTE DE INIBIÇÃO.....	114
Figura 3.1. Teste de inibição: A-PVC (pó) original, no dia da inoculação e B-PVC com <i>Phanerochaete chrysosporium</i> , após 7 dias.....	115
Figura 3.2. Teste de inibição: A-PVC (filme-fusão) original, no dia da inoculação e B-PVC com <i>Phanerochaete chrysosporium</i> , após 7 dias.....	115

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- PVC – poli (cloreto de vinila)
PCL – poli (ϵ -caprolactona)
PP – polipropileno
PVA – poli (álcool vinílico)
PHA – poli(hidroxi alcanoato)
PHB – poli(hidroxi butirato)
PHBV – poli(hidroxi butirato)-co-valerato
PLLA- poli(ácido láctico)
EVOH – álcool etileno vinílico
Mater-Bi – 60% de amido termoplástico e 40% de álcool etileno vinílico
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
TG – Termogravimetria
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
UFC – Unidade formadora de colônias
GPC – cromatografia de permeação em gel
DMTA – análise térmica dinâmico-mecânica
RMN – ressonância magnética nuclear
T_g – temperatura de transição vítrea
T_f – temperatura de fusão
 ΔH_f – entalpia de fusão
SAO – enzima oxidase álcool secundário
BDH – hidrolase- β -dicetona
XPS – espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
IR-ATR – espectroscopia de infra-vermelho com reflectância atenuada
MET – microscopia eletrônica de transmissão
SEM – microscopia eletrônica de varredura

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos vêm sendo cada vez mais utilizados em nosso cotidiano em diversos tipos de produtos, no entanto, esses materiais são muito persistentes no ambiente, o que aumenta a quantidade de resíduos plásticos depositados nos aterros sanitários. Polímeros biodegradáveis podem solucionar esse problema, pois em certas condições ambientais, como tratamento de lixo municipal ou tratamento biológico industrial, estes polímeros podem ser degradados com maior facilidade. A biodegradação aeróbia de plásticos vem sendo bastante estudada e alguns microrganismos degradadores desses polímeros vem sendo isolados e identificados, o que não ocorre com a biodegradação anaeróbia (SAPONARO et al., 2008; ABOU-ZEID et al., 2001).

Uma classe de polímeros bastante empregada comercialmente, os poliésteres, tem sido alvo de atenção dos pesquisadores pelas suas propriedades mecânicas e potencial biodegradabilidade. Dentre estes se destacam: poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) e poli(L-ácido láctico) (PLLA) cujos grupos ésteres sofrem ação microbiana, ou seja, hidrólise enzimática e degradação oxidativa (TSUJI & SUZUYOSHI, 2002).

Por outro lado, termoplásticos sintéticos como o poli(cloreto de vinila) (PVC), o polipropileno (PP), o poli(álcool vinílico) (PVA), apesar de sua grande aplicação tecnológica são mais resistentes à biodegradação no meio ambiente (LUCAS et al., 2008).

A mistura de polímeros com diferentes propriedades mecânicas e degradativas pode ser um caminho para facilitar a adesão microbiana na matriz polimérica e contribuir para diminuir o tempo de degradação desses materiais em aterros sanitários.

Este trabalho teve como objetivo investigar a biodegradação de filmes de blendas de PP/PCL, obtidos por fusão e PVC/PCL, PVA/PCL e PVA/PVC, obtidos por evaporação de solvente, utilizando microrganismos do solo e de chorume, através dos métodos de respirometria de Bartha, Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Medidas de ângulo de contato e perda de massa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Polímeros e Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são obtidas pela mistura de diferentes polímeros que interagem por atrações de van der Waals e têm grande importância tecnológica devido a propriedades físico-químicas e mecânicas adequadas a diferentes aplicações industriais (FADNIS et al., 2008; LA MANTIA, 1999). Em particular, a miscibilidade de blendas poliméricas tem importante papel nas propriedades físicas do produto final e na sua aplicação (CHIU & MIN, 2000). A miscibilidade é, portanto, determinada pela formação de uma fase ou mais fases imiscíveis pelos componentes das blendas poliméricas. A plastificação de um polímero rígido por outro flexível geralmente exige que exista miscibilidade entre esses polímeros, ou seja, um plastificante polimérico deve solubilizar no polímero rígido formando uma blenda completamente miscível (NUNES, 2006).

A mistura de polímeros biodegradáveis pode ser um meio de modificar as propriedades mecânicas e facilitar o ataque microbiano na matriz polimérica (AMASS et al., 1998; POSPISIL, 1999; CAMPOS et al., 2003; CAMPOS & MARTINS-FRANCHETTI, 2005).

Os homopolímeros, componentes das blendas empregadas neste trabalho possuem as seguintes características:

Polipropileno (PP)

Polipropileno (PP) é um termoplástico de grande importância industrial, por possuir propriedades mecânicas moderadas e resistência química excelente. Possui alta temperatura de fusão, alta resistência química e baixa densidade (MOORE, 1996).

É muito utilizado em pára-choques de automóveis, carcaças de eletrodomésticos, brinquedos, carpetes, tubo para canetas esferográficas, material hospitalar, recipientes para uso em fornos de microondas e embalagens em geral. Possui uma faixa de temperaturas de transição vítrea (T_g) entre 4°C e 12°C e temperaturas de fusão (T_f) entre 165 e 175°C.

É um termoplástico produzido através da polimerização do monômero propileno (Figura 1), com um sistema catalítico estereoespecífico, formando cadeias longas. O

termo estereoespecífico do catalisador se refere à característica de controlar a configuração do grupo metila nas cadeias poliméricas de forma ordenada, conduzindo à construção de longas cadeias em que o grupo metila das moléculas do polipropileno é arranjado sistematicamente (MOORE, 1996).

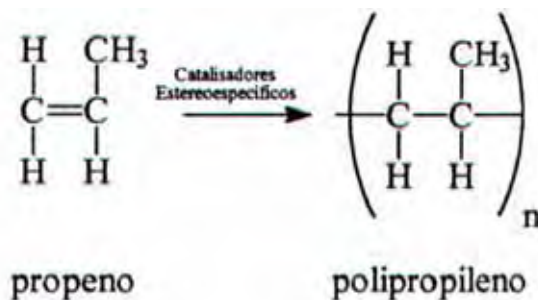


Figura 1. Esquema de polimerização do Polipropileno.

O polipropileno pode ser encontrado apresentando três tipos de estruturas configuracionais, sendo então chamado isotático, sindiotático e atático, figura 2:

- Isotático: é o tipo de estrutura apresentado pelo polipropileno comercial normal, apresentando uma cadeia com todos os grupos metila posicionados para o mesmo lado quando a cadeia está na conformação zigue-zague planar. Esta regularidade do PP isotático permite que ele se cristalize.

- Sindiotático: nesta estrutura, os grupos metila estão ordenados de forma alternada de um lado e de outro da cadeia polimérica, isto é, na conformação zigue-zague planar.

- Atático: apresenta distribuição aleatória dos grupos metila. Neste caso, não há taticidade e não há cristalinidade, sendo então um polímero amorfo.

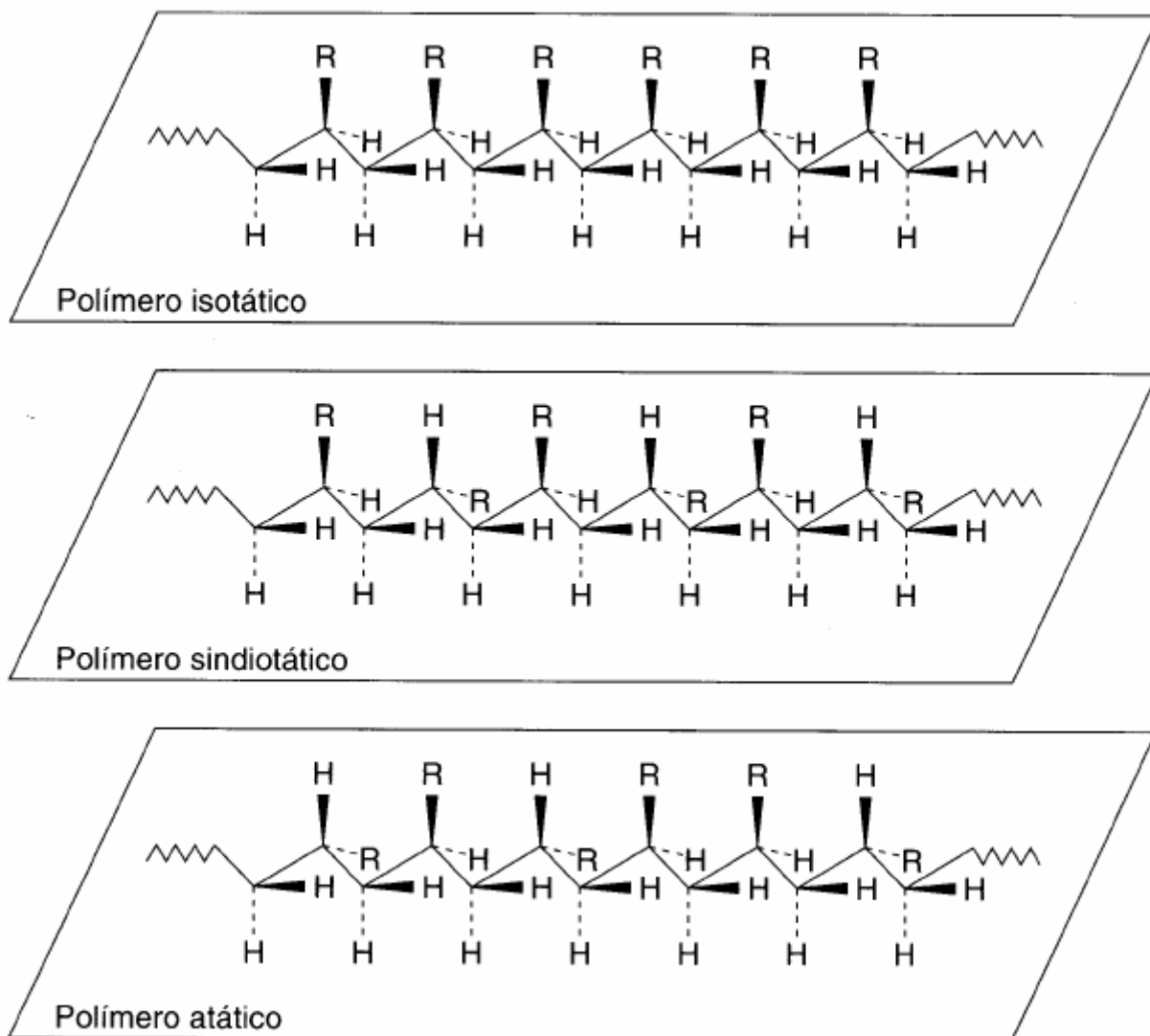


Figura 2. Formas configuracionais do polipropileno; R = CH₃.

Poli(álcool vinílico) (PVA)

PVA é um polímero sintético solúvel em água, produzido pela hidrólise do poli(acetato de vinila), amplamente utilizado como adesivo, em produtos têxteis e em produtos biodegradáveis, no entanto, os efluentes de PVA das indústrias têxteis são os principais poluentes. O PVA é difícil de degradar no meio ambiente, portanto, deve ser removido dos efluentes antes de ser descartado (CHEN et al., 2007). Possui ponto de fusão entre 180 a 240°C, T_g = 85°C e degrada a 150°C.

As propriedades básicas desse material dependem muito da porcentagem de hidrólise, polimerização, distribuição de grupos hidroxilas, estereoregularidade e cristalinidade (SOLARO et al., 1998).

Sua estrutura está representada na figura 3.

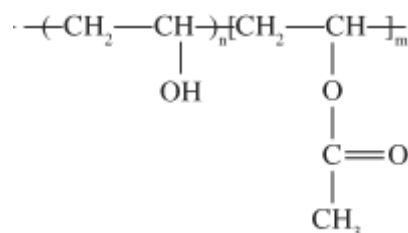


Figura 3. Fórmula estrutural do PVA

Poli(ϵ -caprolactona) (PCL)

Poli(caprolactona) (PCL) é um poliéster sintético alifático e biodegradável, bastante aplicado na área biomédica, como dispositivos para uso temporário, implantados em organismos vivos (ZHAO et al., 2008; ALBERTSSON & KARLSSON, 1996). Degrada internamente no corpo após interagir com células, fluidos e enzimas, resultando em molécula de baixa massa molar, que pode ser absorvida pelo corpo e/ou removida pelo metabolismo (WU & GAN, 1998; KWEON et al., 2003). No setor agrícola, o PCL é utilizado em embalagens de mudas de árvores (DARWIS et al., 1998).

O polímero semicristalino (<60% cristalino) possui baixo ponto de fusão (<60°C) inclusive para amostras com massa molar média de 80.000 g/mol. A temperatura de transição vítrea ocorre bem abaixo da temperatura ambiente (-60°C) e o polímero possui baixa força tênsil (23 MPa), porém possui alta elasticidade (>700%). Outra propriedade do PCL é a sua facilidade para formar blendas compatíveis com diversos outros polímeros. PCL com alta massa molar tem sido utilizado como termoplástico em adesivos e também misturado com outros polímeros, inclusive com o PVC (AMASS et al., 1998). Sua fórmula estrutural está apresentada na figura 4.

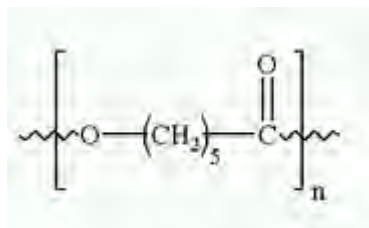


Figura 4. Fórmula estrutural do PCL.

Poli(cloreto de vinila) (PVC)

O poli (cloreto de vinila) (PVC) é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial de resina superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2005, sendo a demanda mundial de produção de resinas de PVC estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano. Dessa demanda total, 21% são consumidos na América do Norte (principalmente nos Estados Unidos), 20% na China, 18% nos países da Europa Ocidental e 5% no Japão. O Brasil foi responsável pelo consumo de cerca de 2% da demanda mundial de resinas de PVC (NUNES, 2006). É muito utilizado em recipientes e filmes para embalagens, conduítes, solados, forros, cortinas, bandejas, capas e canos de tubulação (SHAH et al., 2008; ANON, 1997). Muitos polímeros são misturados com o PVC, para melhorar as suas propriedades mecânicas e aumentar sua aplicabilidade na indústria e no comércio (KARAL et al., 1997).

O PVC é um polímero obtido principalmente pelo processo de polimerização em suspensão. Possui rápida gelificação, alta fluidez do fundido, alta transparência, brilho e boa estabilidade térmica. Devido a sua estrutura molecular, o PVC é obtido a partir de 57% de insumos provenientes do sal marinho ou da terra (sal gema) e 43% de insumos provenientes do petróleo e do gás natural. A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nas quais o retardamento de chama é item desejado, tais como em fios e cabos elétricos, eletrodutos e forros/revestimentos residenciais. Além disso, o grande teor de cloro que aumenta sua afinidade e permite sua mistura com uma gama de aditivos (NUNES, 2006). Sua temperatura de transição vítrea (T_g) está entre 80°C e 86°C. Possui temperatura de fusão relativamente baixa, à 130°C e em condições normais de uso é considerado amorfo (EKENSTEIN et al., 1997). Sua fórmula estrutural é:

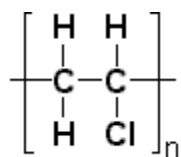


Figura 5. Fórmula estrutural do PVC.

2.2. Biodegradação

Estudos de biodegradação *in vivo* e *in vitro*, são importantes tanto para minimizar os efeitos dos resíduos plásticos sintéticos descartados no meio ambiente, como para melhorar a aplicação dos polímeros biodegradáveis às áreas médicas e de embalagens (WU & GAN, 1998).

A biodegradação dos polímeros ocorre, basicamente, por dois mecanismos distintos, dependendo da natureza do polímero e do meio (SCOTT, 2000): hidrólise biológica e oxidação biológica.

Hidrólise biológica é a hidrólise catalisada por enzimas hidrolases. Certas enzimas proteolíticas (proteases) catalisam a hidrólise de ligações peptídicas e outras catalisam a hidrólise de ligações éster (CHANDRA & RUSTGI, 1998). Este mecanismo é seguido pela oxidação biológica das cadeias poliméricas (catalisada pelas oxigenases), quebra das mesmas, gerando cadeias menores e bioassimilação destas pelos microrganismos. Este processo ocorre em heteropolímeros, tais como celulose, amido e poliésteres alifáticos, dos quais os PHAs são típicos (SCOTT, 2000). Os grupos ésteres deste polímero são facilmente hidrolisáveis, pela ação enzimática das esterases de fungos (CHANDRA & RUSTGI, 1998).

Oxidação biológica ocorre com a introdução de grupos peróxidos nas cadeias carbônicas, por ação das mono-oxigenases e dioxigenases, ocorrendo quebra das cadeias, seguida por bioassimilação de produtos de baixa massa molar, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas. Este mecanismo se aplica essencialmente a polímeros apenas de cadeias carbônicas. A degradação pode ser controlada pelo uso apropriado de antioxidantes. A bioassimilação começa tão logo forem formados produtos de baixa

massa molar no processo de peroxidação (LUCAS et al., 2008; CHANDRA & RUSTGI, 1998; SCOTT, 2000).

Em geral, a velocidade de hidrólise dos polímeros é controlada por várias propriedades, incluindo estrutura, área superficial e morfologia. A suscetibilidade de polímeros à degradação enzimática é determinada pela relação entre propriedades e estrutura. Os microrganismos secretam enzimas que quebram o polímero em blocos moleculares menores, hidroxiácidos, que são utilizados como fonte de carbono para o crescimento destes microrganismos. Neste sentido é conhecido, por ex., o desempenho das enzimas despolimerases de *Penicillium funiculosum* e *Aspergillus fumigatus* na biodegradação de poliésteres bacterianos. A incubação de filmes de PHB e PHB-V em lodos anaeróbios mostrou significativa degradação em um tempo de 6 a 10 semanas, a 37°C, monitorada por perda de massa dos filmes e formação de biogás. PHB foi degradado anaerobicamente (23% de perda de massa), mais rapidamente que o copoliéster PHB-V (22,5% de perda de massa). PCL degradou mais lentamente e menos (7,6% de perda de massa) que os poliésteres naturais PHB e PHB-V (ABOU-ZEID et al., 2001). Outro estudo revelou que lipase de *Pseudomonas* é capaz de acelerar a biodegradação do PCL e esta ocorre principalmente na superfície da matriz, pois é difícil para uma enzima hidrofílica difundir para o interior do polímero hidrofóbico (WU & GAN, 1998).

A biodegradação sob ação de enzimas pode ser caracterizada por: medidas de massa molar (GPC), pela presença de grupos polares (FTIR), pelas mudanças nas propriedades mecânicas (DMTA), pelas mudanças de estrutura de microfase (Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC) ou pela estrutura de macrofase (MEV) (ZHUCHOWSKA et al., 1999). A biodegradação envolve não só a ação de enzimas como também outros mecanismos de interação entre microrganismos e a superfície polimérica e pode ser chamada de biodegradação (FLEMMING, 1998).

A biodegradação é um processo interfacial, em que os microrganismos atacam e colonizam as superfícies poliméricas na forma de biofilmes, os quais são uma mistura de microrganismos, água, polissacarídeos e proteínas que, em contato com o polímero sintético, causam algumas modificações, entre elas: cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente; aumento da dessorção

de aditivos e monômeros para fora da matriz; ataque ao polímero por enzimas; acúmulo de água e penetração na matriz com filamentos microbianos, causando intumescimento e aumento de condutividade e, excreção de pigmentos microbianos lipofílicos que colore o polímero (LUCAS et al., 2008).

A biodegradação é então um processo muito complexo, que depende das condições do meio, dos tipos de microrganismos e outros organismos e da e da estrutura do substrato, inclusive o polímero. Se o polímero for biodegradável, isto é, com estrutura de cadeias alifáticas e grupos funcionais hidrolisáveis, o processo pode ocorrer, sob certas condições do meio (pH, umidade, oxigênio, etc), de maneira mais direta por ação de enzimas: hidrólise e subsequente oxidação (AMASS et al., 1998). Se o polímero não tiver grupos funcionais, como ésteres, pode haver degradação, mas não chegando a mineralização do polímero até os produtos finais: água e dióxido de carbono ou metano. A superfície polimérica pode ser inerte ao ataque microbiano, sendo apenas um suporte para o crescimento bacteriano (MARTINS-FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

Os microrganismos podem agir de diferentes maneiras sobre a superfície polimérica: por *deposição de material extracelular excretado por eles* (“*fouling*”); por *degradação de compostos extraídos (lixiviados) do polímero*; por *corrosão* – isto é, pela ação do biofilme e de seu gradiente de pH e potencial de óxido-redução, que ajudam na deterioração do polímero. Corrosão deste tipo ocorreu em isolantes elétricos, poliuretanas, usados em vários equipamentos do aeroporto de Zurique, entre 1967 e 1969, que foram completamente deteriorados pela colonização e penetração de fungos nos equipamentos. Os microrganismos podem agir também, por *hidratação e penetração*, devido à composição do biofilme (95% de água), ele se constitui de um eletrólito e aumenta a condutividade na superfície do polímero e isto leva a falhas no funcionamento de equipamentos elétricos. As hifas de fungos podem penetrar no material polimérico e provocar diminuição de sua estabilidade mecânica; podem colorir o filme polimérico – isto é, o biofilme pode conter microrganismos que produzem pigmentos lipofílicos que difundem na superfície da matriz polimérica (FLEMMING, 1998).

A degradabilidade de materiais poliméricos está relacionada com a estrutura do material na presença da população microbiana degradativa e condições ambientais apropriadas ao crescimento microbiano. Os materiais, incluindo metais, minerais inorgânicos e polímeros orgânicos são suscetíveis à formação de biofilmes microbianos em sua superfície. A formação de biofilmes é um pré-requisito para a corrosão substancial e/ou a degradação dos materiais. Todas as superfícies podem agir como substratos para a adesão microbiana e a formação de biofilmes. O ataque dos microrganismos no material polimérico depende da especificidade dos microrganismos, das propriedades químicas e físicas dos materiais e das condições ambientais. O biofilme formado, neste caso, consiste de uma mistura de microrganismos embebidos em uma matriz orgânica de biopolímeros, produzidos por estes microrganismos, em condições naturais. Precipitados microbianos, minerais e produtos de corrosão podem também coexistir (GU, 2003).

Blendas poliméricas oferecem a possibilidade de preparar materiais biodegradáveis com diferentes propriedades mecânicas (BHATT et al., 2008) e facilitar o ataque de microrganismos na superfície polimérica (CAMPOS et al, 2003)

Blendas de polipropileno isotático (i-PP) e sindiotático (s-PP) foram estudadas por calorimetria exploratória diferencial, que mostrou a não diminuição esperada do ponto de fusão destas blendas. A porcentagem de cristalização do i-PP e do s-PP foi diferente em cada caso, com duas fases completamente separadas. A temperatura de cristalização do i-PP foi maior quando comparada com o s-PP (THOMANN et al., 1996).

Blendas de poli(caprolactona)-poli(etileno glicol) (PCL/PCE) copolimerizada com poli(propileno) (PP) foram extrudadas por molde de compressão e investigadas quanto à compatibilidade e degradação. Os resultados mostraram que a fase do PCE tende a se dispersar em discretas partículas na matriz do PP, na blenda de PP/PCE 75/25. Anidrido maleico (MA) misturado com PP melhora a compatibilidade entre PCE e PP eficientemente, apresentando diminuição de massa e força tênsil. Além disso, a blenda de PP/PCE compatibilizada com MA é mais hidrofílica que a blenda sem MA (TJONG et al., 1999).

Mejía e colaboradores (2007) estudaram o comportamento físico e mecânico dos homopolímeros e das blendas de PP/amido e PP/Mater-Bi -60% de amido termoplástico e 40% de copolímero (álcool etileno vinílico) (EVOH) (VALLÉS-LLUCH et al., 2002) para serem empregadas em plantações das regiões tropicais da Colômbia. Os resultados mostraram que a condição de exposição ambiental estudada induziu a um baixo nível de degradação nos diferentes materiais. No entanto, o amido e o biopolímero Mater-bi reduzem a força tênsil do PP devido à baixa adesão interfacial.

Tsuji (2002) analisou a biodegradação de poliésteres (PCL, PLLA e PHB) em solo com temperatura controlada a 25°C, no qual os filmes permaneceram durante 12 a 16 dias. Verificaram que a biodegradabilidade dos filmes poliésteres alifáticos obtidos por evaporação de solvente diminuíram na seguinte ordem: PCL>PHB>PLLA.

Alguns microrganismos puros, de culturas mistas e comensalistas, capazes de degradar o PVA foram identificados (SOLARO et al., 1998). Sua biodegradação segue dois caminhos oxidativos diferentes, por intermédio da enzima oxidase álcool secundário (SAO) e da hidrolase (BDH). O primeiro está baseado no consumo de O₂ e produção de H₂O₂ durante a reação, produzindo β-dicetonas ativadas ou grupos cetonas. O segundo envolve a quebra hidrolítica destas cetonas (CORTI et al., 2002; CHIELLINI et al., 2003).

SAO de espécies de *Pseudomonas* catalisou a oxidação de oligômeros de álcool vinílico com massa molar na faixa de 220-1500, como β-cetonas alifáticas (5-hidroxi-3-pentanona, 4-hidroxi-2-nonanona, 3-hidroxi-5-nonanona, 7-hidroxi-5-dodecanona e 8-hidroxi-6-tridecanona). A β-dicetona suportou a clivagem hidrolítica pela β-hidrolase específica de dicetona, produzida e excretada na cultura pela mesma bactéria. Quando a cadeia carbônica possui diferentes tamanhos ao lado da β-dicetona, a clivagem hidrolítica acontece no lado que for menor, produzindo a metil cetona e ácido carboxílico do maior e menor segmento, respectivamente (CHIELLINI et al., 2003). Baseado nesses resultados, duas enzimas produzidas por espécies de *Pseudomonas* biodegradaram o PVA (Figura 6).

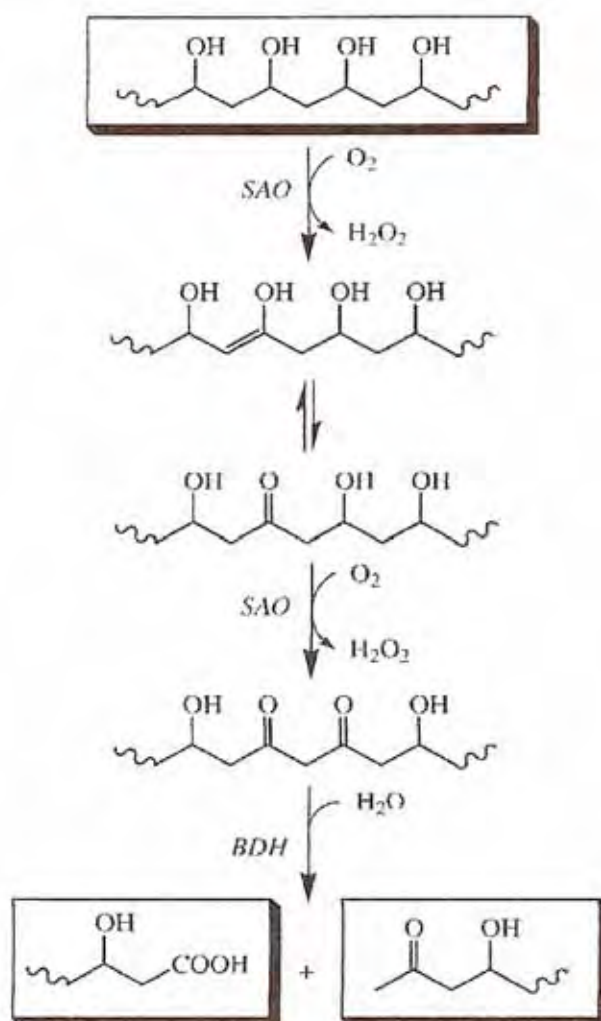


Figura 6. Biodegradação do PVA por oxidase álcool secundário (SAO) e hidrolase β -dicetona (BDH) (CHIELLINI et al., 2003).

Filmes de PCL, PVA e suas blends foram incubadas na presença de microrganismos isolados de um composto industrial. O PCL puro foi completamente assimilado pelos microrganismos nos períodos de 600 a 800 horas. O PVA puro não é degradado mesmo quando exposto por longo tempo. A blend PVA/PCL também não foi alterada com a presença desses microrganismos. Através de análises de consumo de oxigênio e ângulo de contato, verificou-se que o PVA forma um filme protetor na superfície do PCL. Como o PVA não é biodegradável, segundo Kesel e colaboradores (1999), a superfície do PCL não foi acessível aos microrganismos.

Blendas de filmes de PHBV/PVA foram estudadas na presença de água de rio em meio mineral. Através de análises de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), ângulo

de contato e reflectância total atenuada – infra vermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), verificou-se que os filmes foram afetados em suas fases estruturais e nas propriedades superficiais. Os polímeros apresentaram maior biodegradação quando presentes na blenda, o que aumentou a hidrofiliabilidade e diminuiu a cristalinidade, devido à presença de PVA na blenda (IKEJIMA et al., 1998).

Filmes de PVA contendo 25% de lignina foram irradiados com luz UV durante diferentes períodos de tempo, apresentando um aumento na estabilidade térmica, o que se deve à incorporação de lignina em filmes de PVA (BITTENCOURT et al., 2004).

Superfície de blendas de PVA com amido e glicerol foram modificadas com quitosana e analisadas por microscopia de força atômica, ângulo de contato, MEV, FTIR e difração de raios-X. Para todas as técnicas utilizadas a blenda PVA/amido mostrou a formação de um filme flexível e homogêneo (JAYASEKARA et al., 2004).

Bactérias degradadoras de PVA foram isoladas de várias fontes, como lodo ativo de águas têxteis, solo de cultivo e de folhagens. Através do método modificado de Sturm, foi medido a mineralização do PVA em CO₂. As bactérias selecionadas (*Cardiobacterium* sp, *Achromobacter cholinophagum*) mostraram alta atividade em degradar o PVA, com 75% de PVA, 0,01% mineralizado, durante 46 dias com o método de Sturm modificado (LEE & KIM, 2003).

Cultura mista, capaz de degradar completamente 1g L⁻¹ de PVA completamente, foi isolada de lodo da Indústria Têxtil do Pacífico da China. Essa cultura mista, composta por sete bactérias, tem a capacidade em degradar PVA com baixa polimerização e alta saponificação. Fonte de nitrogênio inorgânico foi mais apropriada no crescimento da cultura mista e degradação do PVA do que fonte de nitrogênio orgânico. Pequenas moléculas de PVA foram encontradas em extrato celular da cultura mista, indicando que a degradação de PVA pela cultura mista é de fato provocada pela ação conjunta de enzimas extracelulares e intracelulares (CHEN et al., 2007).

Filmes de PVA e PVA-oxálico apresentaram redução de massa quando em contato com a cultura de *Pseudomonas aeruginosa* de 15% e 6% respectivamente. MEV confirmou algumas mudanças morfológicas e a análise termogravimétrica (TG)

mostrou a perda de massa dos polímeros que sofreram ação dos microrganismos (ZENI et al., 2004).

Tokiwa e colaboradores (2001) estudaram um método para isolar bactérias que degradam PVA, adicionando catalase ou peroxidase em meio de ágar contendo PVA. Verificaram que bactérias gram-negativas, do grupo proteobactérias, degradaram PVA de alta massa molar após 1 dia, produzindo oligômeros de PVA, verificado por GPC.

2.3. Solo e microrganismos

O solo é um sistema bastante complexo e de sua composição e propriedades depende a população microbiana. Dentre as propriedades, estão a composição do solo, a umidade, o pH e a textura (areia, silte e argila). Nos experimentos em coluna de solo, este deve ser preparado para ter uma umidade padrão, cerca de 60%, chamada capacidade de campo (CETESB, 1990). O solo contém minerais dissolvidos e materiais orgânicos solúveis, bem como o ar entre as partículas do solo (REICHARDT, 1986).

A aeração é um fator essencial para a degradação. Sem um suprimento suficiente de oxigênio, o processo se torna anaeróbico, retarda a degradação da matéria orgânica e produz odores desagradáveis. A aeração também ajuda a manter a temperatura ideal para os microrganismos (LOPES FILHO et al., 2005). A umidade considerada ideal para o processo varia de a 50% a 70% (CETESB, 1990). Níveis muito baixos de umidade (abaixo de 30%) inibem a atividade microbiana, enquanto que, um meio muito úmido (acima de 70%) resulta em decomposição lenta, condições de anaerobiose e lixiviação de nutrientes (LOPES FILHO et al., 2005).

A faixa de pH entre 5,5 e 8,5 é considerada ótima para os microrganismos responsáveis pela degradação (LOPES FILHO et al., 2005; CETESB, 1990).

A textura do solo refere-se à distribuição das partículas em termos de tamanho. Solo classificado como franco, apresenta as três frações: areia, silte e argila, em proporções bem equilibradas. Possui menos que 52% de areia, 7 a 27% de argila e 28 a 50% de silte (REICHARDT, 1986). A água é retida no solo, isto é, em seus poros, devido a fenômenos de capilaridade e adsorção. A capilaridade está ligada à afinidade entre partículas sólidas e a água. Muitos fatores afetam a retenção de água no solo. O principal deles é a textura, pois ela, diretamente, determina a área de contato entre as

partículas sólidas e a água e determina as proporções de poros de diferentes tamanhos. A matéria orgânica, quando coloidal, também apresenta boas propriedades de retenção de água (REICHARDT, 1986).

A ação dos microrganismos do solo está relacionada ao efeito adesivo de polissacarídeos extracelulares provindos de hifas e de bactérias que diminuem a destruição de agregados por aumentar sua resistência ao umedecimento (DUFRANC et al., 2004).

Um dos fungos degradadores de macromoléculas persistentes no meio ambiente, *Phanerochaete chrysosporium* é reconhecidamente importante na área de biodegradação, como degradador de antracenos (MOHAMMADI & NASERNEJAD, 2008) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PHAs), por exemplo (ZHANG et al., 2008)

O estudo da microbiota utilizando meios de cultura apresenta grandes limitações (AMANN et al., 1995), já que somente uma pequena porcentagem (0,1 a 0,5%) dos microrganismos do solo podem ser cultivados em laboratório (TORSVIK et al., 1990). Além disso, os microrganismos que conseguem crescer em meios de cultura não são necessariamente dominantes no meio natural de onde foram retirados, havendo uma seleção muito forte em função da habilidade do microrganismo em se desenvolver em meio com altas concentrações de nutrientes e geralmente em condições aeróbias (MUYZER & RAMSING, 1995).

A adição de certas substâncias ao solo, como por exemplo, o chorume (resíduo de aterros sanitários), que contém uma microbiota diversificada, pode influenciar nos processos biodegradativos (MARTINS-FRANCHETTI & MUNIZ, 2002). Positivamente, o chorume pode ser utilizado como fonte de nutrientes no cultivo de plantas, por possuir altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos (SILVA FILHO et al., 2005).

A composição físico-química do chorume é extremamente variável dependendo de fatores que vão desde as condições pluviométricas locais, tempo de disposição e das características do próprio lixo (BERTAZZOLI & PELLEGRINI, 2002).

2.4. Métodos de Determinação da Biodegradação de Polímeros e Blendas.

Os métodos mais comumente empregados para avaliar a biodegradabilidade de polímeros são: plaqueamento em Agar, marcação com ^{14}C radiativo, enriquecimento do solo, zona clara e evolução de CO_2 (AUGUSTA et al., 1993).

A evolução de CO_2 pode ser analisada pelo método respirométrico de Bartha (CETESB, 1990). O ensaio permite estimar o tempo de estabilização de um resíduo orgânico quando disposto no solo.

O comportamento da respiração do solo tem sido considerado como indicador da sua atividade microbiana, bem como do efeito de toxicidade e da biodegradação de compostos orgânicos adicionados ao solo. O comportamento da respiração pode ser avaliado através da medida do gás carbônico produzido, durante a biodegradação dos compostos orgânicos (CETESB, 1990). Pode-se determinar a taxa de aplicação adequada para determinados tipos de solo e ainda verificar a possibilidade de detecção de agentes tóxicos que inibem a população microbiana do solo.

A Norma Técnica L 6.350 da Cetesb (1990) considera que a medida de CO_2 produzido nos respirômetros pode ser efetuada em sistemas de análise em fluxo contínuo ou em sistemas fechados. Os sistemas de fluxo contínuo constituem-se por câmaras de incubação por onde se faz passar um fluxo de ar isento de CO_2 , sendo o ar efluente borbulhado em solução alcalina para remover o CO_2 produzido pela respiração dos microrganismos do solo. O gás carbônico gerado é então medido pelo sistema contínuo, por método químico.

O respirômetro de Bartha é um sistema fechado, formado por duas câmaras integradas, onde ocorre a biodegradação e a remoção do CO_2 , produzido para a quantificação, determinado através da análise química.

Kataoka (2001) investigou a degradação de resíduo proveniente de refinaria de petróleo denominado borra oleosa. O resíduo foi submetido à biodegradação, utilizando-se microrganismos isolados de áreas que estavam sendo expostas a este tipo de material, sendo que o acompanhamento da biodegradação foi realizado através da respirometria e da cromatografia gasosa. Os dados obtidos com a evolução de CO_2 nos respirômetros de Bartha indicaram que os resíduos podem ter importante influência no

aumento da taxa de biodegradação, com a inoculação de microrganismos adequadamente selecionados.

Solaro e colaboradores (1998) investigaram a degradação de diferentes materiais poliméricos (PHB/HV, PCL, PVA e celulose) em solo. Os poliésteres biodegradáveis apresentaram significativa mineralização, mostrando que a mineralização de PCL, PHB/HV e celulose ainda continuava após 120 dias de incubação.

Estudos sobre efeitos da eletrólise em efluente simulado com o composto Flexzone 3P (amina aromática n-fenil-n-isopropil-p-feniladamina) em diferentes tempos de tratamento (5, 15, 30, 45 e 60 min) foram analisados por respirometria de Bartha. O tempo de eletrólise de 5 min foi o que apresentou melhor resultado na biodegradação do que os demais períodos de tratamento, no ensaio de respirometria (INAZAKI et al., 2004).

Coneglian e colaboradores (2006) verificaram que adicionando borra oleosa no solo, a biodegradação de resíduos de petróleo foi mais eficiente. Aplicando-se lodo biológico nas mesmas taxas da borra oleosa, a respiração ocasionada pela biodegradação não sofreu diferenças quantitativas.

Outras técnicas são empregadas para investigar alterações na superfície polimérica, quando em contato com sistemas vivos, dentre eles destacam-se a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e com refletância atenuada (IR-ATR), medidas de ângulo de contato e DSC (RATNER et al., 1993; CANEVAROLO, 2004).

Filmes de PVC fotodegradados apresentam no infravermelho mudanças na faixa de 1800 à 1700 cm^{-1} , relativas ao surgimento de grupos carbonílicos e polienos. FTIR determina a presença e concentração da carbonila a 1720 cm^{-1} (ANTON-PRINET et al., 1998). FTIR é empregado em estudos de miscibilidade de blendas poliméricas tais como: polihidroxibutirato-co-poli-hidroxivalerato (PHB-co-PHV) e poli(cloreto de vinila) (PVC), sendo 8% de hidroxivalerato (HV), mostrando o estiramento da carbonila na faixa de 1722 e 1740 cm^{-1} , atribuídas as fases cristalina e amorfa, respectivamente. Verificou-se, neste estudo, um aumento da largura da banda da carbonila, com aumento

do conteúdo de hidroxivalerato (de 8 para 19%) no copolímero PHB-HV, não havendo alterações de posição do máximo da banda.

Esta técnica também foi utilizada para detectar produtos de oxidação em filmes de PVC fototratados por UVA, a 50°C (HOLLANDE & LAURENT, 1997), sendo utilizada rotineiramente para estimar a identidade e concentração de espécies absorventes em sistemas de multicomponentes como as blendas (POSPISIL, 1999).

Blendas de PVC/Polipirrol, preparadas por polimerização oxidativa do pirrol, na fase de vapor, foram caracterizadas por ATR/FTIR, que sugeriu que a polimerização ocorre de preferência na superfície da matriz produzindo estruturas do tipo sanduíche (GUMARGALIEVA et al., 1999; XU & GUO, 1995).

A estrutura e a morfologia do PVA foram determinadas por infravermelho, difração de raio-X e MEV. Os filmes irradiados com radiação gama acima de 20 mrad tiveram a coloração mudada para amarelo-amarronzado. A cristalinidade diminuiu e foram observadas mudanças, revelando a possibilidade de liberação de -H, grupos -OH e cisão na cadeia (BHAT et al., 2006).

Fernandes e colaboradores (2006) estudaram a estabilidade térmica e fotoquímica da blenda lignina/PVA. As análises FTIR, RMN, DSC e TG sugeriram que ocorrem interações intermoleculares entre hidroxilas do PVA com grupos polares da lignina, como aminas, carbonilas, carboxilas e outros.

Karal e colaboradores (1997) estudaram a blenda poli(ϵ -caprolactona)/poli(dimetil siloxano)/poli(ϵ -caprolactona)/poli(cloreto de vinila) (PCL-PDMS-PCL/PVC), mostrando ter apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g), o que sugere uma interação entre os segmentos de dois polímeros, indicando portanto miscibilidade. O resultado deste experimento foi confirmado pela diminuição da T_g com a adição do PVC.

A degradação da blenda PCL/P(DL)LA em solução tampão de fosfato com *Pseudomonas* lipase (PS) foi estudada por Gan e colaboradores (1999), mostrando que a mistura de um polímero semicristalino, como o PCL, com um amorfo, como o P(DL)LA, pode formar estruturas cristalinas. A presença de um novo pico no DSC

desta blenda após a degradação foi atribuído à cristalização de uma fração de macromoléculas, resultante do processo degradativo.

A blenda de PHB/PHV na presença de *Phanerochaete chrysosporium*, *Penicillium simplicissimum* e *Aspergillus fumigatus* foi analisada por DSC, apresentando aproximadamente 10% de diminuição de cristalinidade, após 44 dias de degradação e redução da massa molar (RENSTAD et al., 1999). Esta blenda mostrou excelente biodegradabilidade em solo, o que resultou num compromisso entre as propriedades biodegradativas e as propriedades físicas (ponto de fusão) (RIZZARELLI et al., 2004).

A cristalização e a morfologia dos esferulitos do PCL em blendas miscíveis de PCL/PVC, PCL/poli(hidroxieter de bifenol) (resina fenólica) e PCL/poli(bifenol carbonato A) (PC), foram investigadas por DSC e microscopia de luz polarizada. Com a comparação da morfologia do PCL cristalino com a energia de interação entre os componentes miscíveis destas blendas, verificou-se que a adição de um componente não cristalizável tem um ótimo efeito na formação de esferulitos (MA et al., 2001).

Chiu e colaboradores (2000) estudaram a miscibilidade, morfologia e propriedades tênsil da blenda PVC/PCL. Verificaram que o tamanho dos cristais de PCL formados na blenda, não são influenciados pelo grupo Cl do PVC. No entanto, a cristalinidade do PCL diminui com o aumento de grupos Cl do PVC na blenda.

Blenda de PCL e PVA foi obtida por evaporação da solução dos dois componentes em hexafluorisopropanol. A miscibilidade da blenda da fase amorfa tem sido estudada pelos métodos convencionais (FTIR, microscopia ótica e DSC) e RMN. A separação de fases é observada na fusão. A não redução da T_f e a T_g a baixa temperatura (próxima do PCL puro), confirma a hipótese de separação de fases na fase amorfa da blenda (KESEL et al., 1999).

O ângulo de contato é um método utilizado para verificar hidrofobicidade ou hidrofobicidade da matriz polimérica (CHEN et al., 2008; CAMPOS et al., 2007). A aderência bacteriana a lentes intra-oculares de silicone e poli(metil metacrilato) (PMMA) foi verificada utilizando-se um modelo *in vitro* com três microrganismos patogênicos: *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* e *Pseudomonas*

aeruginosa. *Pseudomonas aeruginosa* apresentou uma maior aderência em ambos os materiais. Silicone foi o material mais hidrofóbico, quando comparado com poli(metil metacrilato) (LOCATELLI et al., 2004).

Filmes de blendas de PVC/PCL obtidos por evaporação de dicloroetano foram submetidos ao tratamento microbiano em solo e solo com chorume, mostrando que após 4 meses de tratamento, os filmes apresentaram maiores degradações superficiais quando tratados em solo com chorume. Essas mudanças indicaram aumento de hidrofiliidade, observadas por medidas de ângulo (CAMPOS et al, 2007).

A morfologia dos polímeros tem sido extensivamente investigada através de técnicas microscópicas tais como (MEV e Microscopia Eletrônica de Transmissão, MET) e isto contribui para elucidar propriedades e comportamentos de materiais poliméricos (KACZMAREK, 1996).

O uso de MEV para examinar as superfícies das amostras pode revelar importantes detalhes sobre a maneira como as células microbianas aderem à superfície do polímero (CARR et al., 1996). Fotomicrografias eletrônicas de amostras de PVC expostas em outdoor, durante 11 anos, apresentaram sua superfície alterada pela presença de irregularidades ou grãos, atribuídos à perda de HCl do PVC, semelhantes aos observados em PVC exposto ao arco de mercúrio (1000 horas) (CARLSSON et al., 1998). Filmes finos de PVC submetidos ao tratamento biológico, em chorume (líquido residual escuro, rico em microflora, coletado em lixões municipais), apresentaram numerosas bolhas em sua superfície, verificadas através de MEV (MARTINS-FRANCHETTI et al., 1999).

Como o PVA é solúvel em água, é viável determinar a sua concentração através do método espectrofotométrico, que é baseado na coloração verde produzida pela reação de PVA com I_2 -KI na presença de ácido bórico (NOGUCHI et al., 1998).

A formação do complexo PVA-iodo é semelhante à do complexo amido-iodo, isto é, formação de iodo polimerizado dentro da cadeia helicoidal do amido, bem como a formação de íons iodo na cadeia helicoidal das moléculas de PVA. As reações químicas de equilíbrio de iodo-amido, aparentemente simples, são apresentadas na figura 6a, no

entanto, complexo de iodo-amido real, similar ao de iodo-PVA, são complicados (CHETRI et al., 2007).

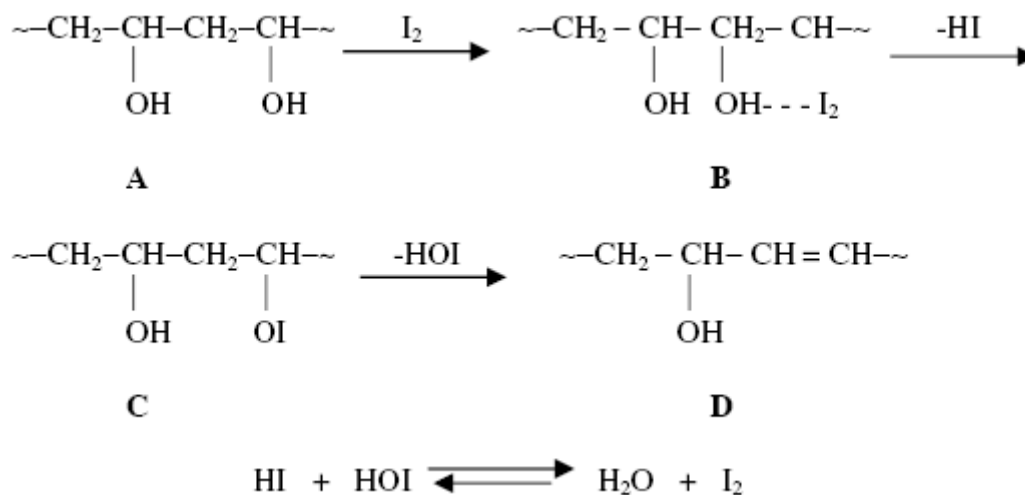


Figura 6a. Mecanismo de desidratação do PVA catalisado por I₂-KI.

A biodegradação de filmes poliméricos exige pesquisa intensiva, dada a complexidade do processo degradativo e a dependência de muitos fatores envolvidos: a natureza do polímero (propriedades e morfologia) e as condições do meio onde vivem os microrganismos, bem como o tipo e espécie de microrganismos. Na análise dos filmes é necessário um conjunto de métodos de caracterização, que nem sempre elucidam completamente o processo biodegradativo, podendo, no entanto, indicar caminhos e mecanismos deste complexo processo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Polímeros

Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) (da Solvay – K-6800) - M_w : 85.000g/mol; T_g : -71°C; T_f : 60°C; ΔH_m : 58J/g.

Poli(cloreto de vinila) (PVC) (Sigma-P-9401) - M_w :73,491, T_g : 82°C; T_f : 180°C.

Polipropileno (PP) Suzano Petroquímica S.A. (TS6100); M_w ; 145.000 g/mol, 4-12°C; T_f : 165-175°C; ΔH_f : 69J/g e ΔH_c : 68,9J/g.

Poli(álcool vinílico) M_w : 70.000 - 100.000 g/mol; T_g : 85°C, hidrólise: 86,1%, T_f : 230-240°C

Preparo dos filmes

Os filmes de PVC, PCL, PVA e blendas PVC/PCL (1:1 w/w), PVA/PCL (4:1 w/w) e PVA/PVC (1:1 w/w), foram obtidos pela evaporação de soluções diluídas de dimetilformamida (DMF).

Filmes de PVC/PCL foram obtidos a 60°C, com agitação magnética durante aproximadamente 1 hora. Depois disso, os filmes foram colocados em placa de inox e levados em uma estufa à vácuo, a 50°C e 100 mmHg para a evaporação do solvente.

Os filmes de PVA e PCL foram obtidos a 80°C, com agitação magnética durante aproximadamente 1 hora (Fig.7). Depois disso, os filmes foram colocados em placa de inox secos em estufa à vácuo, a 65°C e 500 mmHg. A blenda de PVA/PCL 4:1 foi solubilizada, com os dois polímeros juntos em um béquer, com DMF a 80°C e secos em placa de inox, à 65°C e 500 mmHg. Os filmes da blenda PVC/PVA 1:1, foram obtidos da mesma maneira que PVA/PCL, porém foram solubilizados separadamente nos primeiros 15 minutos e após, as soluções foram misturadas e agitadas por mais 30 minutos, a 70°C, para evitar separação de fases. Da evaporação desta solução a 65 °C e 100 mmHg, obteve-se o filme da blenda (Fig.7). Todos os filmes foram secos em dessecador à vácuo durante 48 horas antes do tratamento microbiano (Fig. 7).

Os filmes de PP, PCL e PP/PCL (1:1 w/w) foram obtidos por fusão, em uma prensa hidráulica - SOLAB, a 170°C, 1 ton, 5 minutos (Fig. 8).

Os polímeros foram misturados manualmente em almofariz e em seguida, colocados entre folhas de teflon para a fusão na prensa e obtenção do filme PP/PCL 1:1.

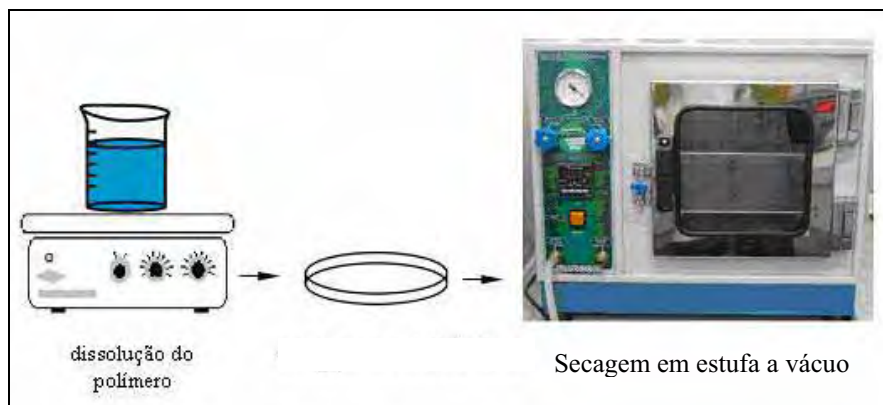


Figura 7. Preparo dos filmes PVC, PCL, PVA, PVC/PCL 1:1, PVA/PCL 4:1 e PVA/PVC 1:1.



Figura 8. Preparo dos filmes PP, PCL e PP/PCL 1:1.

3.1. Medidas de massa

Foram feitas medidas de massa dos filmes antes e após o tratamento microbiano, em balança analítica.

A degradação microbiana pode ser expressa como porcentagem de perda de massa.

$$\text{Perda de Massa (\%)} = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100\% \text{ (DARWIS et al., 1998)}$$

Onde: W_0 = massa do filme original
 W_1 = massa do filme após tratamento microbiano

3.2. Tratamento microbiano

Microrganismos empregados no tratamento microbiano:

Os microrganismos empregados foram os de solo e os de chorume por possuírem uma microbiota diversificada, contendo várias espécies de fungos e bactérias, com a finalidade de aproveitar os microrganismos naturalmente presentes nestes meios.

O chorume foi coletado no aterro sanitário de Piracicaba-SP (Fig. 9) e tinha pH 7,0 e o solo foi coletado no jardim da UNESP, Campus de Rio Claro, SP, sendo o solo coletado próximo de plantações e serrapilheira.

O chorume foi coletado em agosto de 2005 e armazenado em câmara fria, 8⁰C, que é um fator de seleção para microrganismos psicrófilos (temperatura de reprodução entre 0 a 20⁰C). Dentre estes podem ser citadas as espécies: *Enterobacter cloacae*, *Yersinia enterocolitica* e *Hafnia alvei* (FRANÇA FILHO et al., 2006).

O solo foi analisado quimicamente, assim como a sua granulometria, pelo método do IAC, Campinas (VAN RAIJ et al., 2001).



Figura 9- Aterro Sanitário de Piracicaba – SP

Preparo do solo para a Respirometria de Bartha

Para medir a respirometria de Bartha, foi feito o ajuste da umidade do solo, calculado a partir da capacidade de campo, segundo as normas da Cetesb L6.350 (1990). O solo foi colocado em um funil, encharcado com água destilada e coberto com papel alumínio, por 24 horas. O solo umedecido e natural (duplicatas) foi pesado e levado para secar em estufa a 105°C por 24 horas.

Os testes de biodegradação foram feitos com dois tipos de solo:

Solo de jardim com umidade de cerca de 60% da capacidade de campo (Campus UNESP-Rio Claro-SP), coletado em agosto de 2005.

Solo de jardim com chorume, também com 60% da capacidade de campo.

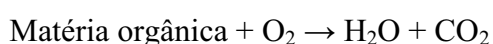
Para o preparo dos respirômetros, foi seguida a norma técnica L.6.350 da CETESB (1990).

As amostras dos filmes poliméricos descritos anteriormente (item 3.2.1.) foram incubadas em respirômetros de Bartha (Fig. 10), contendo solo de jardim não estéril e solo de jardim não estéril com chorume, durante 120 dias, à 28°C.

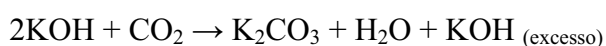
Os tratamentos, realizados em triplicatas, consistem de respirômetros contendo 50 g da mistura de solo e 2mL de chorume e filmes de aproximadamente 0,02g, com aproximadamente 100 µm de espessura. Foi acrescentada água no solo até atingir 60% de umidade. Ao braço lateral de cada respirômetro foram adicionados 10 mL da solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1M, com o auxílio de uma seringa. Os respirômetros foram hermeticamente fechados e incubados em estufa a 28°C. Amostras de KOH foram retiradas de cada respirômetro semanalmente e tituladas com ácido clorídrico (HCl), para se medir a quantidade de KOH restante, após sua reação com o dióxido de carbono (CO₂), gerado no respirômetro. A cada análise feita, o sistema foi aerado, sendo a aeração um fator essencial para a biodegradação.

Ocorrem as seguintes reações nos respirômetros de Bartha com ensaios de biodegradação:

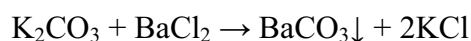
a) Biodegradação da matéria orgânica:



b) Absorção do CO₂ gerado:



c) Cloreto de bário reage com carbonato de potássio:



d) Titulação do excesso de KOH com o HCl:



e) Substâncias resultantes no final das reações:

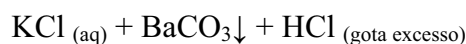


Figura 10 – Respirômetro de Bartha (Norma técnica L.6.350 da CETESB, 1990).

Quantificação do gás carbônico produzido na biodegradação

A medição da produção de CO_2 foi realizada através da titulação da solução de hidróxido de potássio (KOH), contendo CO_2 , com solução de ácido clorídrico (HCl).

Para a titulação, foram adicionadas 2 gotas de fenolftaleína e 1 mL de solução de cloreto de bário (BaCl_2) 0,5M.

A solução de KOH contendo CO_2 foi retirada do respirômetro de Bartha com uma seringa de 10 mL. Para isto, a rolha de borracha do filtro de cal sodada foi removida e a válvula para entrada de oxigênio no respirômetro, aberta.

A solução de KOH contendo CO_2 foi introduzida no erlenmeyer contendo a fenolftaleína e a solução de cloreto de bário. Foi realizada uma lavagem do braço lateral

com 10 mL de água destilada isenta de CO₂. Imediatamente após esta lavagem, foi feita a titulação da solução de KOH com a de HCl (0,1M). A quantidade de ácido necessária para a viragem da coloração rosa para a incolor foi registrada e uma nova solução de KOH foi reposta no respirômetro de Bartha.

Para cada ensaio, foi realizada a prova em branco e um erlenmeyer contendo 10 mL de solução de KOH (0,1M), 2 gotas de fenolftaleína, 1 mL de cloreto de bário (0,5M) e 10 mL de água destilada isenta de CO₂.

A produção de gás carbônico no respirômetro foi calculada pela seguinte expressão:

$$\text{mgCO}_2_{\text{ solo}} = (A - B) \times 50 \times 0,044 \times f_{\text{HCl}}$$

onde:

A= volume de solução de HCl 0,1M gasto para titular a solução de KOH da prova em branco, em mL.

B= volume de solução de HCl 0,1M gasto para titular a solução de KOH do respirômetro com o solo, em mL.

50= fator para transformar equivalente em μmol de CO₂.

0,044= fator para transformar μmol de CO₂ em mg de CO₂.

f_{HCl} = fator de solução de HCl 0,1M.

Foi construído gráficos para representar a quantidade de CO₂ produzida em função do tempo de incubação.

Preparo das colunas de solo

As amostras dos filmes, em duplicatas, foram incubadas em colunas de solo (transparentes para a entrada de luz), de altura de 25 cm e diâmetro de 13cm. O sistema foi umedecido por capilaridade, atingindo a umidade de 48% . As amostras de 8 cm de diâmetro, foram enterradas na parte superior da coluna, sobre 17 cm de solo úmido e

cobertas com 2 cm de solo, para possibilitar a ação de microrganismos aeróbios. As colunas tinham aproximadamente 40 furos distribuídos uniformemente, para auxiliar na oxigenação do solo e na atividade microbiana. Além disso, tinham 2 furos na base para a umidificação do sistema, o que manteve a umidade a 48%, durante o tempo do experimento. As amostras também foram enterradas em colunas de solo contendo chorume, nas mesmas condições (Fig. 11).

Os filmes foram desenterrados para análises após 30, 45, 60 dias, 90 e 120 dias de tratamento.

Após o tratamento microbiano, os filmes foram lavados com água destilada, secos com papel de filtro e levados ao dessecador por 48 horas.



Figura 11. Coluna de solo: A- disposição do filme e B- coluna após 4 meses de tratamento.

3.3. Análise do solo

O solo coletado no Campus da Unesp-Rio Claro foi analisado quimicamente pelo laboratório AFOCAPI/COPLACANA, Piracicaba e a análise granulométrica foi realizada pelo IAC-Campinas (VAN RAIJ et al., 2001).

3.4. Análise de Inibição

Esta análise foi realizada com a finalidade de verificar se o polímero ou o solvente residual utilizado no preparo do filme inibia a adesão microbiana sobre o filme.

As amostras de filmes foram colocadas no centro da placa Petri sobre o meio Sabouraud-Malte com ágar. O fungo *Phanerochaete chrysosporium* (fungo da podridão branca) conhecido por degradar ligninas, polímeros e corantes) (ZHANG et al., 2008), foi inoculado através do método por espalhamento com alça de Drygalsky (1 mL do inóculo) (PELCZAR et al., 1996).

As placas foram incubadas em estufa bacteriológica, a 28°C. Após 7 dias, verificou-se o crescimento fúngico por toda a placa, inclusive sobre o filme. Este mesmo procedimento foi feito com os polímeros em pó, a fim de comparar a ação microbiana com o filme (influência do solvente).

Considera-se que há interação do fungo com o filme polimérico quando o fungo cresce ao redor ou sobre o filme, colocado no centro da placa.

3.5. Hidrólise química de poliésteres

Esta análise foi realizada para verificar ocorrência de hidrólise química nos poliésteres, diferenciando da hidrólise enzimática, pela ação microbiana.

Filmes de PCL (DMF), PCL (fusão), PVC/PCL, PP/PCL, PVA, PVA/PCL e PVA/PVC foram colocados em frascos contendo tampão fosfato, pH 5,6 (mesmo pH do solo) e incubado a 28°C, durante 2 meses. O tampão fosfato foi preparado com água Milli Q.

Os filmes de PCL, PVC/PCL e PP/PCL foram analisados quinzenalmente, durante 2 meses, através de medidas de perda de massa, FTIR e MEV e os filmes de PVA, PVA/PCL e PVA/PVC foram analisados diariamente, durante 6 dias, através de leituras no espectrofotômetro UV-Vis, após a adição de ácido bórico e soluções de I₂-KI, de acordo com os procedimentos descritos por Finley (1961).

3.6. Quantificação de PVA por análise espectrofotométrica

Esta análise foi aplicada apenas no caso do PVA, devido a sua solubilização no meio aquoso, o que dificulta a sua quantificação por outras técnicas.

A determinação quantitativa da concentração de PVA, após o tratamento microbiano, em meio líquido, foi obtida por análises espectrofotométricas diárias após a adição de ácido bórico e soluções de I₂-KI, de acordo com os procedimentos descritos por Finley (1961). O método espectrofotométrico foi desenvolvido para a determinação de PVA. O método baseia-se na cor verde produzida pela reação de PVA com I₂-KI na presença de ácido bórico. Medidas espectrofotométricas são conduzidas ao comprimento de absorção máxima (550 nm) e a lei de Beer é aplicada na concentração, correspondente a 0,1-1mg de PVA para 50 mL da solução (CHEN et al., 2007)

3.7. Adaptação dos microrganismos de solo e chorume com a solução de PVA

Os microrganismos de solo e de chorume, foram adaptados ao PVA em meio líquido, para tornar possível a análise pelo método de Finley (CHIELINI et al., 2003).

O chorume e o solo de jardim foram utilizados como inóculo microbiano. O solo (2g) foi adicionado em 200 mL de meio mineral (KH₂PO₄, MgSO₄.7H₂O, NH₄NO₃, NaCl, FeSO₄.7H₂O, ZnSO₄.7H₂O, MnSO₄.7H₂O), esta quantidade foi determinada em ensaios prévios, mostrou-se adequada para o crescimento microbiano.

Essa mistura foi agitada por 30 minutos e incubada por 48 horas. Em seguida, 1mL deste inóculo foi transferido para placas contendo os meios de PDA (batata, dextrose e Agar, pH 5,6), PCA(5g/L de peptona, 2,5g/L de extrato de levedura, 10g/L de glicose e 14g/L de ágar) e Sabouraud(10g/L de peptona, 40g/L de glicose e 17g/L de ágar), e foram incubados novamente à 28°C, durante 1 semana. Destas placas, foram transferidas as raspagens do micélio para um único tubo de solução salina e após, uma alíquota foi transferida para erlenmeyers contendo 50 mL de meio mineral e 5mL da solução de PVA (5g/L). Foram agitados durante 30 minutos e em seguida, incubados a 28°C.

Durante 2 meses permaneceram incubados para a possível adaptação dos microrganismos com a solução de PVA.

Os microrganismos adaptados foram transferidos para um novo meio mineral estéril.

O inóculo dos microrganismos (5mL), foi adicionado em 200mL de meio mineral, contendo 0,2mL/mL da solução de PVA (5g/L), para analisar a biodegradação do PVA. As análises foram feitas em triplicatas, obtendo-se uma média dos resultados.

As leituras no espectrofotômetro Visível (Shimadzu, modelo UV-2401 PC, na faixa de 550 nm) foram realizadas diariamente, durante 20 dias, através da retirada de 10 mL do meio contendo PVA e microrganismos, com a adição de 3mL de ácido bórico e 2mL da solução de I₂-KI.

3.7.1. Preparo da Curva de Calibração (Finley, 1961)

A partir de uma solução padrão de PVA 0,1mg/mL, foi retirado 1mL, adicionado 15 mL de ácido bórico e 3 mL de I₂-KI e completado com água destilada em um erlenmeyer de 50 mL. A calibração foi obtida transferindo alíquotas de até 10,0 mL da última solução (50 mL), obtendo concentrações de 0,1-1mg/50mL.

3.8. Análise de Filmes

3.8.1. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes de PCL, PVC, PP, PVC/PCL e PP/PCL, originais e após tratamento microbiano após o tratamento microbiano, foram analisados por FTIR, em espectrofotômetro IR com transformada de Fourier, marca Shimadzu, modelo FTIR 8300, com resolução 4 cm⁻¹.

3.8.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi utilizado o equipamento TA Instrumentos (DP Union) Mod. DSC2910 (IFSC-USP), para o estudo do comportamento de fusão destas amostras. Neste estudo foram analisadas amostras com cerca de 6 mg, utilizando taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura de 25°C a 250°C sob atmosfera de nitrogênio 50 mL.min⁻¹. O equipamento foi devidamente calibrado utilizando o padrão de Índio (T_f=159,11°C; ΔH=30,66 J/g).

Para cálculo do grau de cristalinidade das blendas foram considerados os seguintes valores de ΔH : para o PCL 100% cristalino 136J/g (KESEL et al., 1999), para o PVA 100% cristalino ΔH de 152 J/g e para iPP 100% cristalino ΔH de 190J/g (OTAGURO et al., 2004).

3.8.3. Termogravimetria (TG)

Os filmes de PVC e PVA foram analisados pelo equipamento Netzsch Mod. STA 409 Cell, com intervalo de operação de 25°C a 300°C, 10°C/min.

3.8.4. Ângulo de Contato

As amostras dos filmes antes e depois do tratamento microbiano, foram colocadas sobre uma lâmina plana de vidro, e sobre esta foi depositada uma gota (20 μ L) de água destilada, à temperatura ambiente. A gota foi iluminada e sua imagem, aumentada pela lente, projetada. O ângulo de contato foi medido por projeção.

As propriedades superficiais dos homopolímeros e blendas originais e tratadas foram investigadas pelas medidas de ângulo de contato. Os resultados foram reproduzidos em $\pm 2^\circ\text{C}$.

Calculou-se a média das análises em triplicatas e o desvio padrão (S) (equação 2).

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n}} \quad \text{(equação 2)}$$

Onde: X_i = valor de cada evento individual
 \bar{X} = média aritmética dos valores X_i
 n = nº de amostragens

3.8.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia dos filmes (100 μm de espessura) foi medida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss DSM 940-A, à 5KV e 200 X de aumento (ESALQ-USP-Piracicaba). Os filmes originais e após tratamento microbiano foram

recortados e acoplados nos “stubs” com fita dupla face de carbono e recobertos com ouro, em câmara de vácuo, utilizando o metalizador Bal-Tec SC SCD050, com "sputtering".

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1ª PARTE

4.1.Filmes de PCL, PVC e PVC/PCL (1:1 w/w) em DMF.

4.1.1. Medidas de Massa

As perdas de massa dos filmes tratados por microrganismos de solo e solo com chorume são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Perda de massa dos polímeros após o tratamento microbiano.

Filmes	% de Perda de Massa (solo)	% de Perda de Massa (solo com chorume)	Desvio padrão
PVC 120 dias	1,02	1,27	0,7
PCL 30 dias	12,4	19,8	0,7
PCL 45 dias	34,16	20	0,8
PCL60 dias	89,7	22	0,7
PVC/PCL 120 dias	1,94	1,57	0,5

Verificou-se a diminuição de massa após tratamento microbiano. A perda de massa dos filmes de PCL e PVC/PCL foi maior quando tratado em solo sem o chorume. Esse resultado mostra que a atividade microbiana do solo é mais eficiente do que quando há outros microrganismos diferentes, como no caso do chorume, que diminuiu a atividade microbiana do solo. Deve-se levar em conta, ainda, que a população microbiana do chorume já foi pré-selecionada pela temperatura de armazenamento (8°C).

A perda de massa dos filmes de PVC foi insignificante. Nos filmes de PCL houve grande perda de massa, principalmente quando tratados por 60 dias em solo, chegando a 90% de perda de massa. Com 90 dias de tratamento em solo, os filmes de PCL foram totalmente biodegradados, não sendo possível encontrar o filme no solo. Para a blenda de PVC/PCL houve melhora da biodegradação em relação ao PVC, mas, menor perda de massa em relação ao PCL. Esse resultado indica uma interação intermolecular entre os dois polímeros, entre os grupos H-C-Cl do PVC e C=O do PCL, o que deixa o PCL menos suscetível à biodegradação (MARTINS-FRANCHETTI et al., 2008; CAMPOS et al., 2007; KARAL et al., 1997).

4.1.2. Características do solo

Do solo coletado no Campus da Unesp-Rio Claro, foi analisada a granulometria e alguns parâmetros (Tabela 2). O solo dos experimentos é de textura franca (16% de argila, 45% de silte e 39% de areia).

Pode-se considerar que não houve mudanças do solo após o tratamento dos filmes a não ser na quantidade de íons, o que é normal, devido a perda de nutrientes durante os 4 meses de ensaio.

Tabela 2. Resultado das análises químicas do solo utilizado.

Análise	Mat.Org. (g/dm ³)	pH (CaCl ₂)	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺ (mg/dm ³)
Solo (anterior ao tratamento)	227	5,9	2,7	136	26	168
Solo (após ao tratamento)	216	5,7	5,6	65	32	135
Solo com chorume (após o tratamento)	219	5,9	7,6	81	38	100

4.1.3. Teste de Inibição

Verificou-se o crescimento fúngico por toda a placa que contém o filme de PVC obtido pela evaporação do solvente (DMF), mas não sobre o filme e em PVC em pó. Foi feito o teste de inibição para o filme de PCL (DMF), verificando-se grande crescimento fúngico sobre o filme de PCL e também do PCL em pó.

O filme de PVC inibiu mais a ação microbiana do que o filme de PCL. No caso do filme, o solvente residual e a morfologia do filme inibiram o crescimento do fungo utilizado. As fotos de crescimento do fungo nas placas com os polímeros são apresentadas como modelo, no apêndice C.

4.1.4. Biodegradação - método respirométrico de Bartha

São apresentados da evolução de CO₂ para as amostras de PVC, PCL e blenda na figura 12. Os dados referentes a esses gráficos e o desvio padrão não serão mostrados

aqui. Como o experimento foi feito em triplicata, não é necessário o desvio padrão das medidas, seguindo a norma da CETESB (L6.350) (1990).

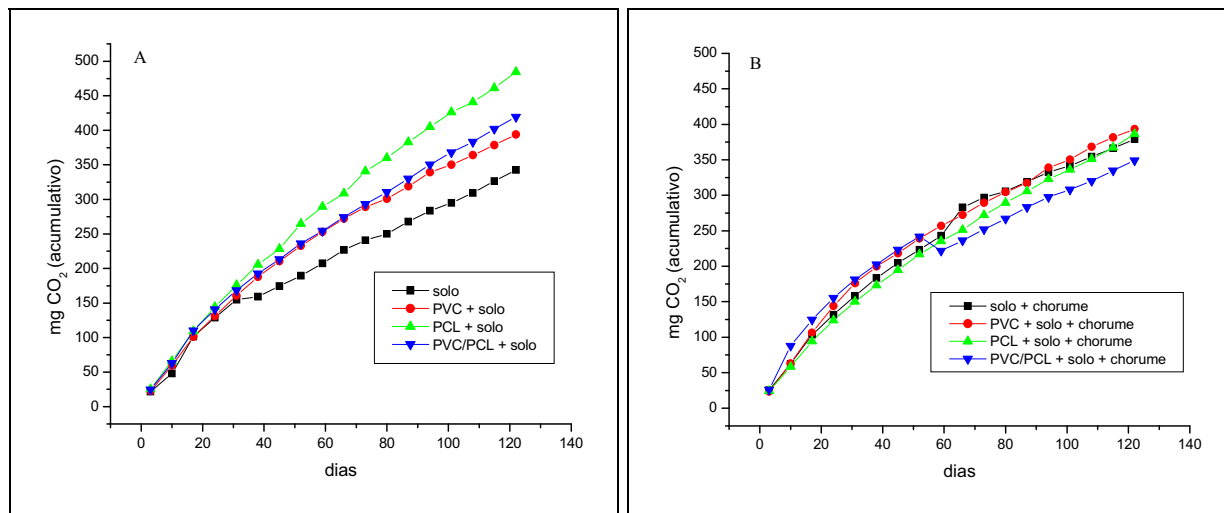


Figura 12. Produção acumulada de CO₂ durante 120 dias de incubação: A- solo, B- solo com chorume.

Observou-se que a evolução de CO₂ do filme PCL no solo foi maior do que a do PVC e a do PVC/PCL (Fig. 16-A).

A blenda de PVC/PCL no solo também mostrou uma evolução maior de CO₂ quando comparado com o filme de PVC puro, porém, menor que a do PCL. O PCL está protegido na blenda, devido à interação dos grupos H-C-Cl do PVC e C=O do PCL (MARTINS-FRANCHETTI et al., 2008).

Houve aumento na evolução de CO₂, no solo com a presença do filme de PVC, mostrando que houve biodegradação do PVC no solo. A biodegradação do PVC no solo foi menor quando comparada com os filmes de PVC/PCL e PCL.

No caso do PVC, PCL e blenda, no solo com chorume, não houve diferenças na evolução de CO₂, em relação à respiração do solo com chorume sem o filme, mostrando que a evolução de CO₂ para estes filmes, seguem a mesma tendência (Fig. 16-B).

Observou-se que o chorume dificultou a biodegradação destes homopolímeros e blenda, ocorrendo possivelmente, uma competição dos microrganismos do solo com os microrganismos do chorume, que, além disso, já haviam sofrido uma pré-seleção pela temperatura de armazenamento.

4.1.5. Verificação de hidrólise química

4.1.5.1. Medidas de Massa

As massas dos filmes submetidos à hidrólise foram verificadas a cada 15 dias durante 60 dias. Não foi verificado perda de massa significativa dos filmes, obtidos por evaporação de solvente, sendo que para o PCL, houve 3% de perda e para a blenda PVC/PCL não houve perda de massa. Portanto, quando ocorre degradação destes filmes é essencialmente pela ação enzimática dos fungos e não por hidrólise química.

4.1.5.2. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR dos filmes não apresentaram mudanças dos filmes em contato com o tampão fosfato.

4.1.5.3. Microscopia eletrônica de varredura

A figura 13 apresenta as micrografias dos filmes de PCL original e após 30 dias no tampão fosfato.

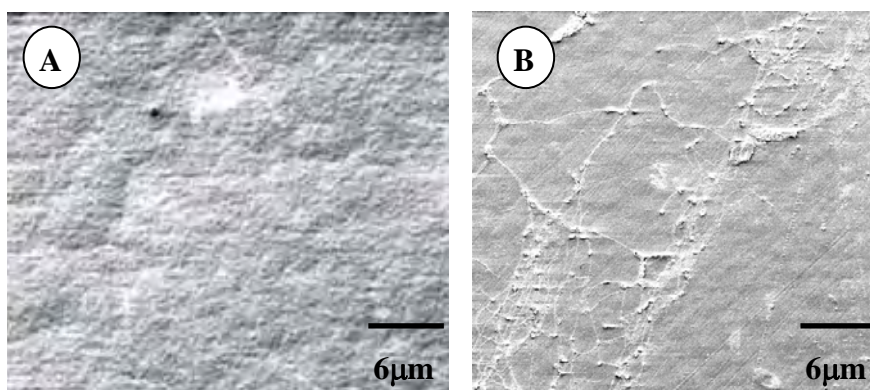


Figura 13. MEV do filme A-PCL original e B- PCL 30 dias no tampão fosfato.

As análises de MEV mostraram que houve mudança de morfologia do PCL, após 30 dias em contato com o tampão fosfato. A presença de estruturas diferenciadas na matriz polimérica após o tratamento químico pode ser um indicativo de degradação, semelhante ao que ocorre em outras blendas (PEZZIN et al., 2002). Por outro lado, a blenda não apresentou mudança de morfologia, sugerindo que o PCL na blenda está protegido pelo PVC

4.1.6. Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

4.1.6.1. FTIR de filmes incubados em Coluna de Solo sem e com chorume.

Os espectros de FTIR dos filmes tratados em coluna de solo com e sem chorume, são apresentados nas figuras 14 a 17, comparados com os filmes originais (sem tratamento microbiano).

4.1.6.2. FTIR de filmes de PVC incubados durante 120 dias em coluna de solo e solo com chorume

As análises FTIR dos filmes de PVC foram obtidas com a normalização dos espectros I/I_0 , utilizando a banda padrão interna 1252 cm^{-1} (apêndice 6A).

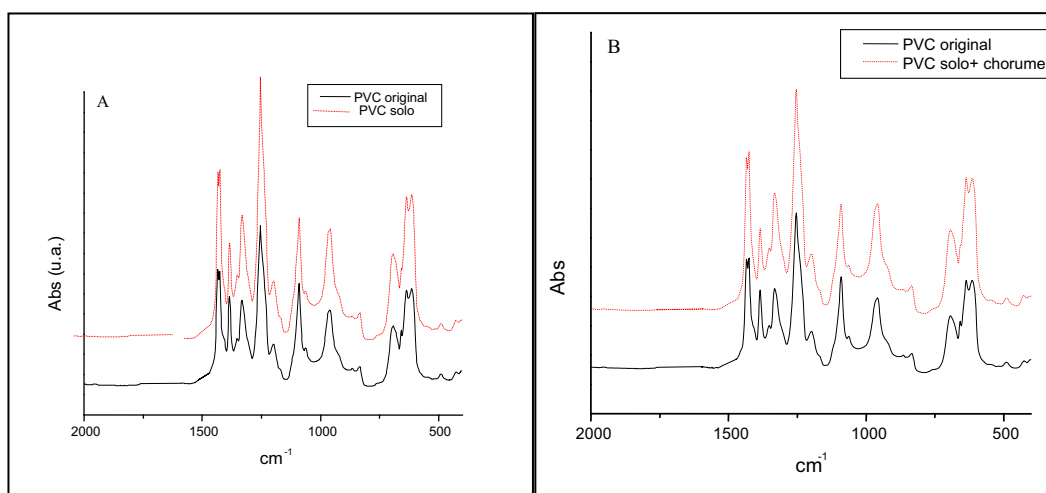


Figura 14. Espectro de absorção FTIR de filmes de PVC original e após tratamento microbiano: A- solo, B- solo com chorume.

Os espectros dos filmes de PVC tratado em coluna de solo e solo com chorume não apresentaram mudanças significativas em 4 meses de tratamento microbiano (Fig. 14-A e 14-B).

Como o FTIR é medido por transmissão e a biodegradação ocorre preferencialmente na superfície, não aparecem mudanças expressivas. Não foram realizadas medidas de infravermelho por reflexão (ATR), pois as amostras apresentaram-se mais rígidas e rugosas após o tratamento microbiano, dificultando sua colocação sobre a superfície do suporte de cristal do ATR.

4.1.6.3. FTIR de filmes de PCL incubados durante 60 dias em coluna de solo e solo com chorume

As análises de FTIR dos filmes de PCL original e após o tratamento com microrganismos de solo são apresentadas na figura 15.

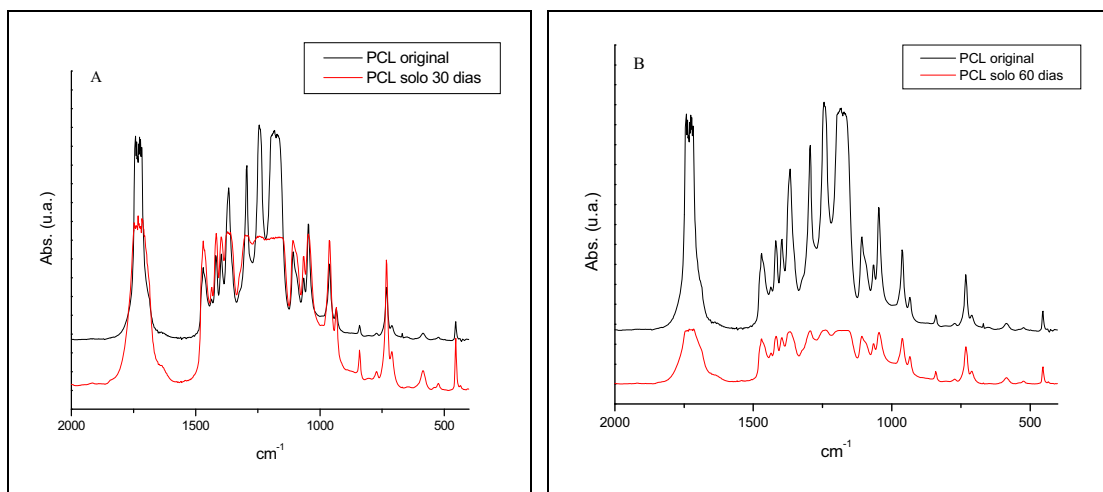


Figura 15. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e após o tratamento microbiano no solo: A- 30 dias, B- 60 dias.

Os filmes de PCL foram desenterrados após 30 dias, 60 dias e 90 dias de tratamento, porém foram analisados até 60 dias de tratamento, pois após esse período os filmes se decompuseram totalmente.

As análises de FTIR dos filmes de PCL foram feitas qualitativamente, isto é, foram consideradas mudanças: deslocamentos, surgimento de novas bandas ou desaparecimento, pois a baixa intensidade de absorção no IR compromete a quantificação e a complexidade do espectro, no qual as absorções se sobrepõem, tornando difícil estabelecer uma linha base apropriada (valor I_0), sendo as medidas quantitativas impraticáveis nesses espectros.

As análises de FTIR dos filmes de PCL em solo 30 dias (Fig. 15-A) e dos filmes após tratamento microbiano de PCL em solo 60 dias (Fig. 15-B), não apresentaram mudanças expressivas, mas mostraram distorções dos espectros dos filmes tratados, devido às irregularidades ocorridas no filme após o tratamento microbiano: furos e rugosidades.

Na figura 16 observa-se a análise de FTIR dos filmes de PCL após tratamento microbiano em solo com chorume, após 30 e 60 dias (Fig.16-A e 16-B, respectivamente).

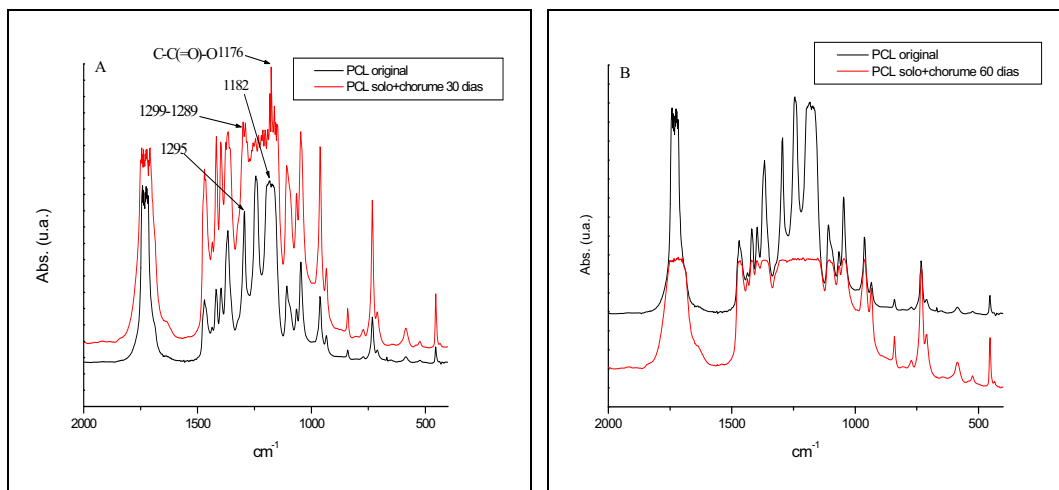


Figura 16. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e tratado com microrganismos de solo e chorume: A- 30 dias e B- 60 dias.

O filme de PCL tratado em solo com chorume durante 30 dias (Fig. 16-A) apresentou deslocamento da banda a 1295 cm^{-1} , relacionada a ligação C-C e vibração de estiramento C-O da fase cristalina do PCL (KEROACK et al., 1998). Verificou-se que após o tratamento, esta banda duplica, surgindo bandas em 1299 e 1289 cm^{-1} . Em 1182 cm^{-1} , (deformação axial de C-C(=O)-O, verificaram-se mudanças, em relação ao espectro original.

Para o PCL tratado em solo com chorume por 60 dias (Fig. 16-B) fica difícil analisar os dados de FTIR, pois ocorrem imperfeições espectrais devido à rugosidade do filme e opacidade após a ação microbiana.

4.1.6.4. FTIR de filmes de PVC/PCL incubados em Coluna de Solo e solo com chorume

As análises de FTIR dos filmes de blendas de PVC/PCL original e biodegradada são apresentadas na figura 17.

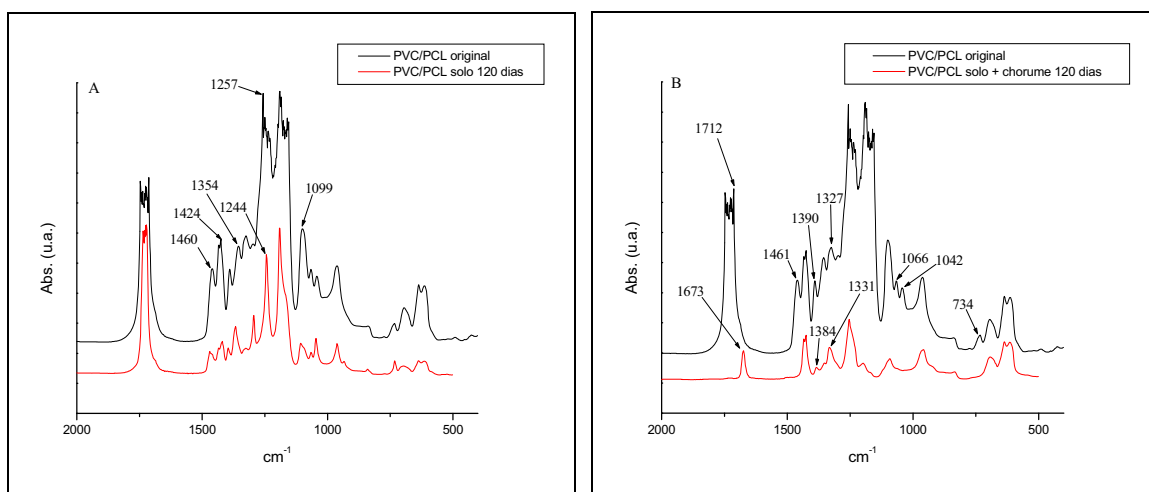


Figura 17. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e tratado: A- solo, B- solo com chorume.

O espectro de PVC/PCL tratado com solo durante 120 dias (Fig. 17-A) apresentou deslocamentos de bandas e diminuição expressiva de bandas após o tratamento microbiano (apêndice 7A). Ocorreram deslocamentos de bandas a 1460 cm^{-1} , atribuída à vibração de deformação angular de CH, a 1424 cm^{-1} , atribuída à deformação axial simétrica do ânion carboxilato, a 1354 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de CH, a 1260 e 1099 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial assimétrica de C-O-C e deformação axial de C-O, respectivamente.

A blenda biotratada em solo com chorume durante 120 dias (Fig. 17-B) apresentou deslocamento da banda 1712 cm^{-1} para 1673 cm^{-1} , atribuída à deformação axial do grupo carbonílico. Observou-se também o deslocamento das bandas a 1390 e 1327 cm^{-1} , atribuídas à deformação angular simétrica de C-H e deformação axial de C-O, respectivamente (apêndice 8A).

Verificou-se também desaparecimento da banda a 1461 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de CH, desaparecimento das bandas a 1066 e 1042 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial de O-C-C. Observou-se também o desaparecimento da banda a 734 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de C-Cl.

Houve degradação da blenda após 120 dias de tratamento, enquanto que o PCL degradou em 60 dias e totalmente em 90 dias e a degradação do PVC não foi expressiva neste tempo.

4.1.7. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para a caracterização térmica dos filmes de PVC, PCL e blendas PVC/PCL 1:1 foi utilizada a técnica de DSC, sob atmosfera de nitrogênio a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (50 mL min^{-1}).

Esta medida foi feita para obter o grau de cristalinidade dos filmes antes e após o tratamento microbiano, utilizando a equação 3 (QUENTAL et al., 2005).

$$\%X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (\text{equação 3})$$

onde $\%X_c$ é o grau de cristalinidade em porcentagem, ΔH_f é a entalpia de fusão dos polímeros obtidas por DSC e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão para o polímero 100 % cristalino.

As análises de DSC dos filmes originais e após o tratamento microbiano estão apresentadas nas figuras 18 a 21.

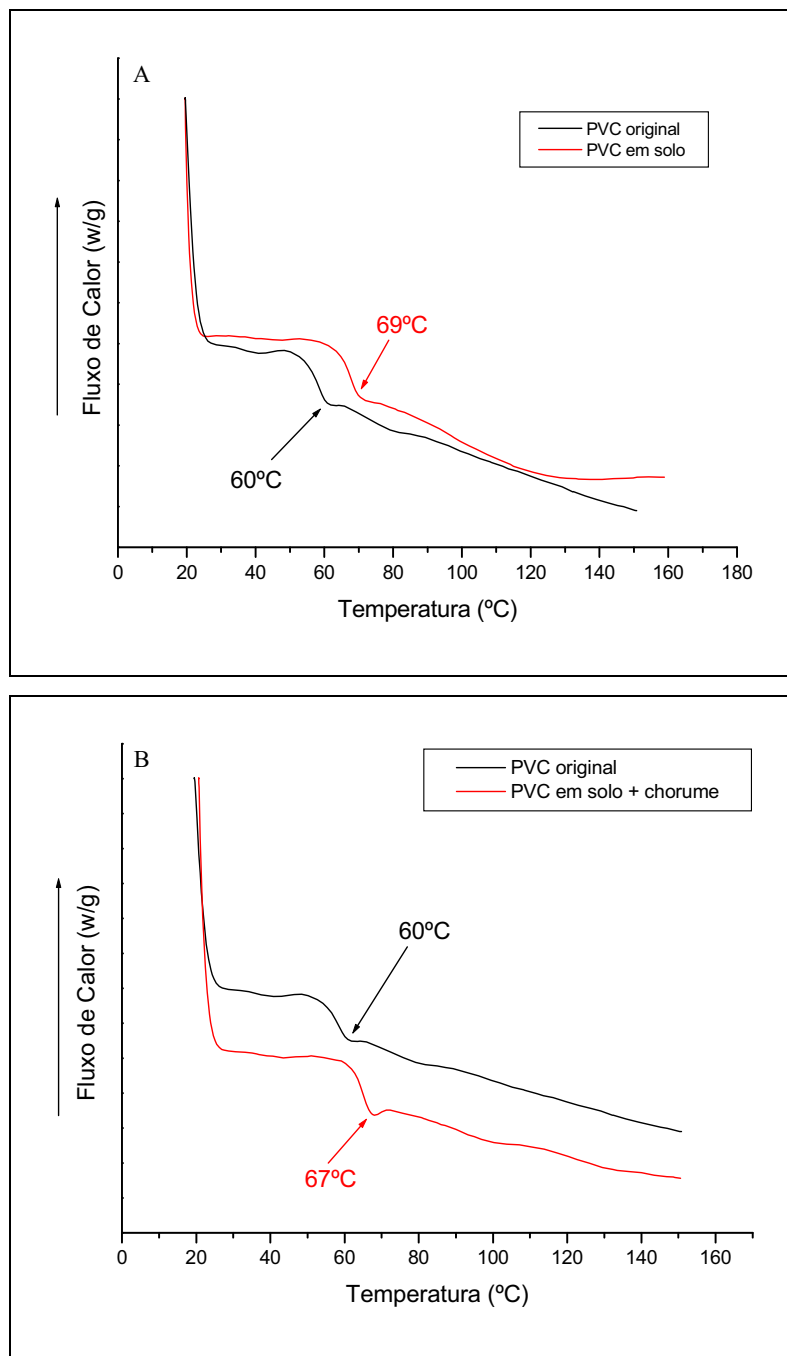


Figura 18 Curva DSC de filmes de PVC original e tratados: A- em solo e B- solo com chorume.

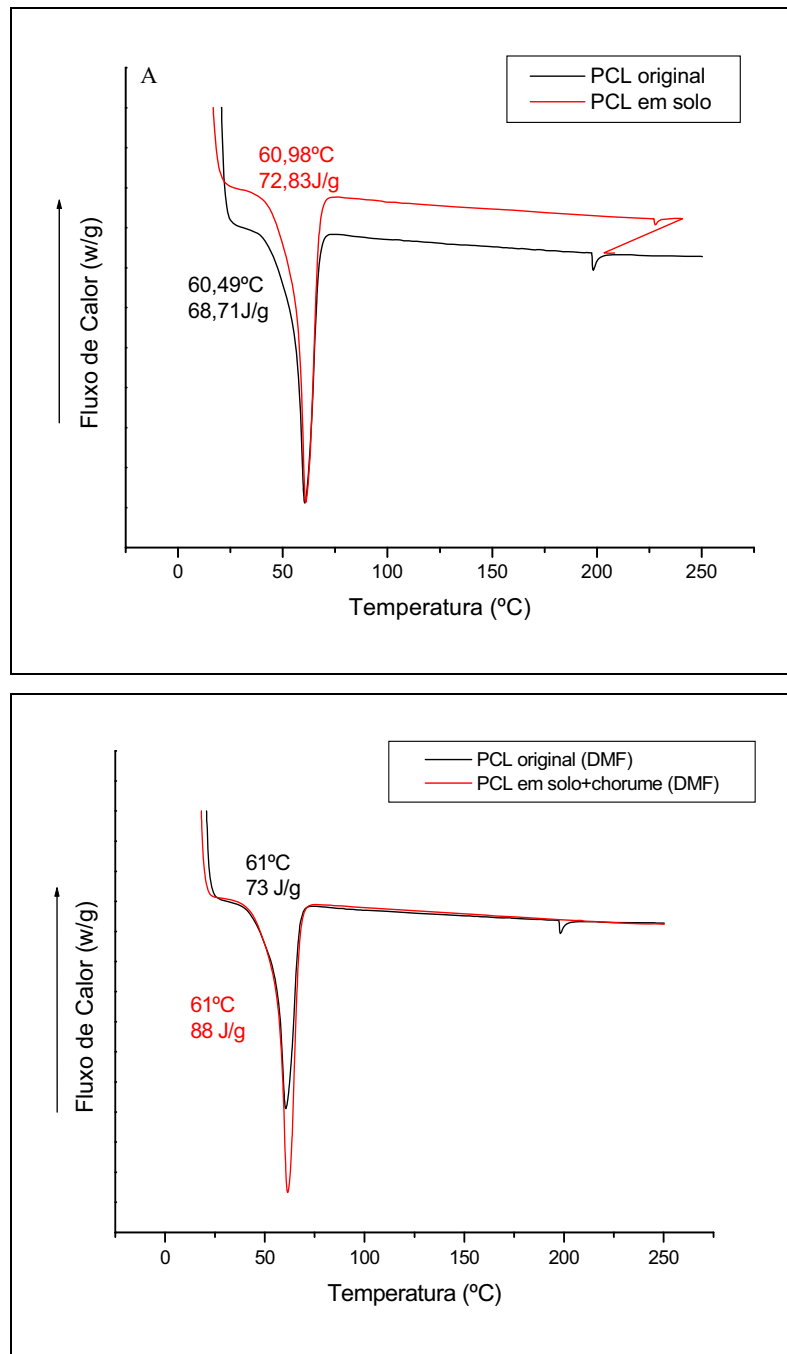


Figura 19. Curva DSC de filmes de PCL original e tratados: A- em solo e B- solo com chorume.

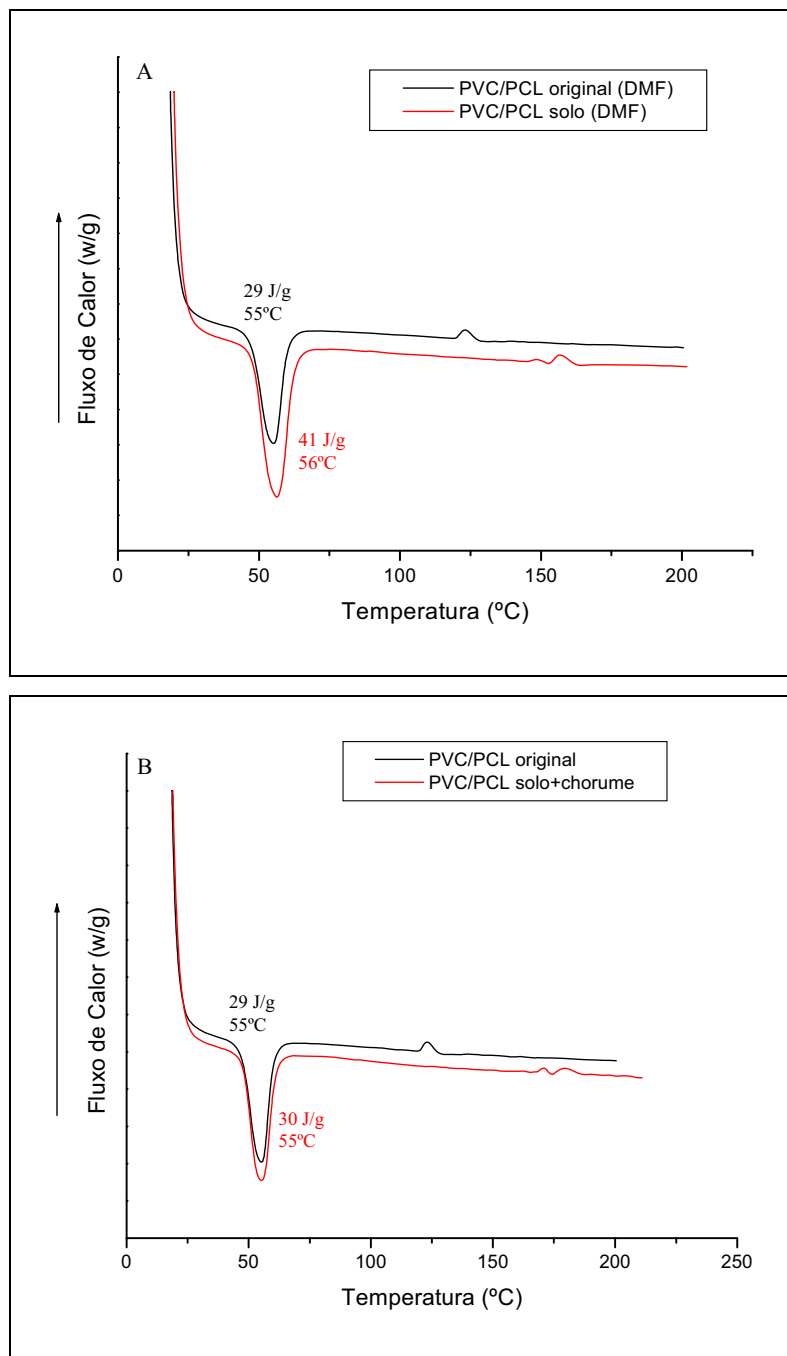


Figura 20. Curva DSC de filmes de PVC/PCL original e tratados: A- em solo e B- solo com choro.

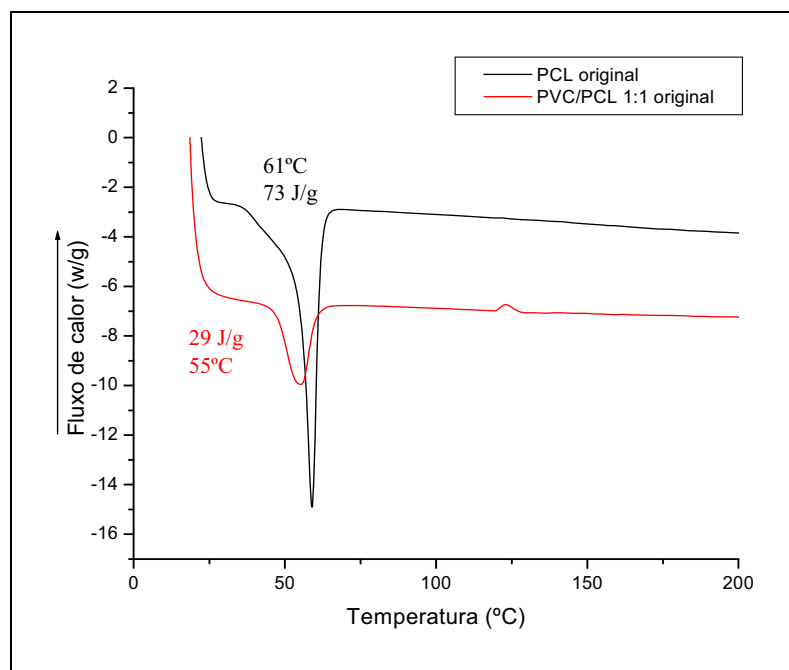


Figura 21. Curva DSC de filmes de PCL original e PVC/PCL original.

Os filmes de PVC originais (amorfos) em DMF apresentaram Tg 60°C. O filme de PVC obtido por DMF apresentou Tg baixa, sugerindo a ação do DMF residual, como plastificante, isto é, provocando um aumento do volume livre da matriz polimérica. No PVC, um grupo lateral como o cloro, tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, ou seja, aumentando a Tg do polímero, na ausência de plastificante (CANEVAROLO, 2004).

As Tgs dos filmes de PVC em solo e solo com chorume foram maiores que a do filme original. Após o tratamento microbiano há um enrijecimento dos filmes (Fig. 18).

A curva de DSC do PCL (semicristalino) em solo (Fig. 19-A) é semelhante ao PCL original, mudando levemente o formato da curva (mais estreita) em relação ao PCL original, sugerindo uma melhor organização da fase cristalina (lamelas). Alguns autores (CALIL et al., 2006; VANIN et al., 2004), reconhecem que os microrganismos e suas enzimas agem na fase amorfa do filme, provocando um rearranjo das cadeias poliméricas e aumento da fase cristalina. As curvas de DSC do PCL tratado em solo e chorume (Fig.23-B), não apresentaram mudanças significativas do formato do pico de fusão, aumentando um pouco a temperatura de fusão, sugerindo melhor organização das cadeias. Isto concorda com o resultado de respirometria em que a evolução do CO₂ é menor nos casos dos filmes tratados com solo e chorume (Fig.12), indicando uma

menor biodegradabilidade. Os filmes tratados em solo com chorume apresentaram degradação superficial, observadas nas medidas de ângulo de contato e MEV, ou seja, uma erosão superficial, não havendo mudanças estruturais significativas.

A curva de DSC de filmes de PVC/PCL (Fig. 20) apresenta 1 pico de fusão, atribuído ao PCL na blenda. Para a blenda biotratada em solo (Fig. 20-A) observou-se aumento do valor ΔH_m , correspondendo ao aumento da fração cristalina do PCL na blenda, devido à reorganização das cadeias após a ação microbiana (CONTAT-RODRIGO et al., 2001). A blenda tratada em solo com chorume apresentou resultados semelhantes à blenda tratada em solo.

A figura 21 mostra que a presença do PVC na blenda original diminui a fração cristalina na blenda. Segundo Chiu & Min (2000), o tamanho dos esferulitos do PCL é quase independente da composição da blenda PVC/PCL, no entanto, um tamanho menor dos esferulitos pode ocorrer com a adição do PVC no PCL. Observa-se também a diminuição da temperatura de fusão do PCL, isto indica aumento de desordem, mais PCL na fase amorfa e maior interação com o PVC, como discutido por Calil e colaboradores (2006) e Karal e colaboradores (1997).

O 2º pico, o de cristalização, não será levado em conta na análise, pois é insignificante. Isto ocorre também na figura 20-B.

Na tabela 3 observam-se os parâmetros obtidos do DSC: temperatura de fusão e cristalinidade dos filmes PVC, PCL e PVC/PCL.

Tabela 3: Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PVC, PCL e PVC/PCL 1:1. T_f (°C)= temperatura de fusão, X_{DSC} =porcentagem de cristalinidade obtido por DSC.

Referência: PCL 100% cristalino, $\Delta H_f=136$ J/g (KESEL et al., 1999).

Amostra	T_g °C	T_f °C	ΔH_f (J/g)	X_{DSC} (%)
PVC (o)	60	-----	-----	-----
PVC em solo (s)	69	-----	-----	-----
PVC em solo+chorume (s+ch)	67	-----	-----	-----
PCL (o)		61	73	54
PCL (s)		61	73	54
PCL (s+ch)		61	88	64
PVC/PCL (o)		55	29	43
PVC/PCL (s)		56	41	60
PVC/PCL (s+ch)		55	30	45

A T_g do PVC aumentou após o tratamento em solo e solo com chorume, devido ao enrijecimento do filme e possível perda de solvente, que estava agindo como plastificante.

A cristalinidade do PCL aumentou quando foi tratado em solo, sugerindo maior biodegradação da fase amorfa do PCL e reorganização das cadeias não degradadas (CONTAT-RODRIGO et al., 2001). A presença do PCL, na blenda de PVC/PCL, diminuiu a T_g do PVC, indicando interação do grupo carbonílico do PCL, com o grupo HC-Cl do PVC, concordando com Calil e colaboradores (2006) e Karal e colaboradores (1997). O tratamento microbiano da blenda em solo provocou um aumento da cristalinidade do PCL na blenda, tal como ocorreu no filme de PCL.

4.1.8. Análise de TG

Os resultados obtidos das análises de TG são mostrados na figura 22.

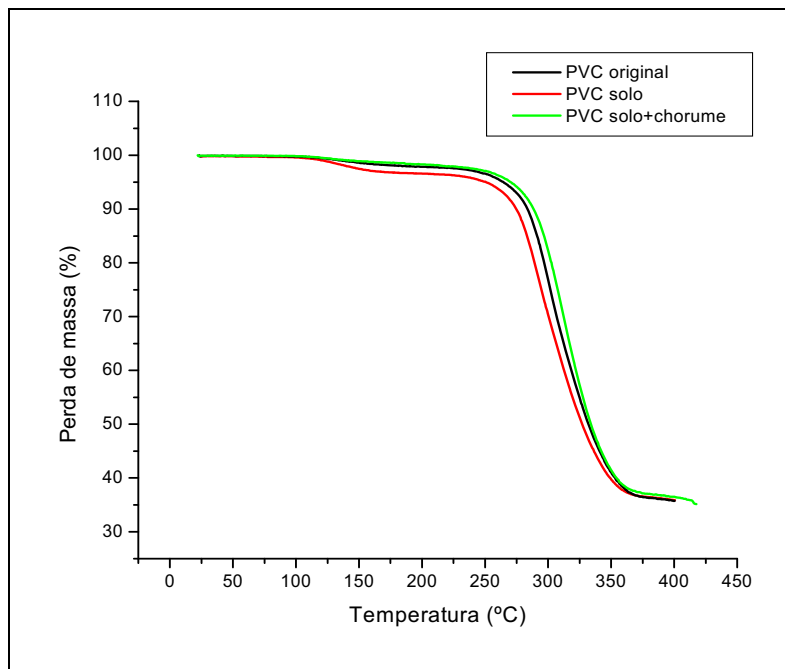


Figura 22. Curvas de TG dos filmes de PVC original, tratado em solo e em solo com chorume.

O PVC apresentou 2 estágios de perda de massa. Para o PVC puro, o início da perda de massa ocorre a 150°C, com a perda de 2%. No 2º estágio ocorre a maior perda de massa, 61%, a 300°C, indicando a possibilidade de vários mecanismos de degradação. Para o PVC tratado em solo, verificou-se 2 estágios bem definidos, mostrando diminuição da temperatura nos 2 estágios. O 1º estágio inicia a 132°C, com perda de massa de 3%. O 2º estágio começa a 290°C, indicando a degradação térmica do PVC. Esses resultados podem sugerir diminuição da estabilidade do PVC quando tratado no solo. Para o PVC tratado em solo com chorume não foi verificada mudanças em relação ao original.

As derivadas de TG indicam melhor as temperaturas de decomposição do PVC (apêndice 2B e 3B).

4.1.9. Medidas de ângulo de contato dos filmes biodegradados em coluna de solo.

Na tabela 4, apresentam-se as medidas de ângulo de contato dos filmes originais e após o tratamento microbiológico.

Tabela 4- Medidas de ângulo de contato de filmes após tratamento microbiano.

Filmes	original	solo	Solo com chorume	Desvio Padrão
PVC	72,3	49,5	44,5	0,8
PVC/PCL	58,7	54	50,5	0,8

Obs.: Os desvios padrões de cada medida foram aproximadamente 0,8.

Foi observada a diminuição do ângulo de contato nas blendas de PVC/PCL, quando tratadas em solo e diminuição maior ainda quando tratadas em solo com chorume (Tabela 4). O mesmo aconteceu para o filme de PVC.

Os filmes puros de PCL sofreram decomposição no solo, apresentando em sua superfície furos e rugosidade (Fig.23-B e 23-C) quando comparado com o filme de PCL original (Fig. 23-A), portanto, não puderam ser analisados por ângulo de contato (Fig. 23).

Os resultados mostraram que os filmes tornaram-se mais hidrofílicos após o tratamento microbiano, sugerindo a presença de erosões e possíveis quebras de cadeias e/ou oxidação.

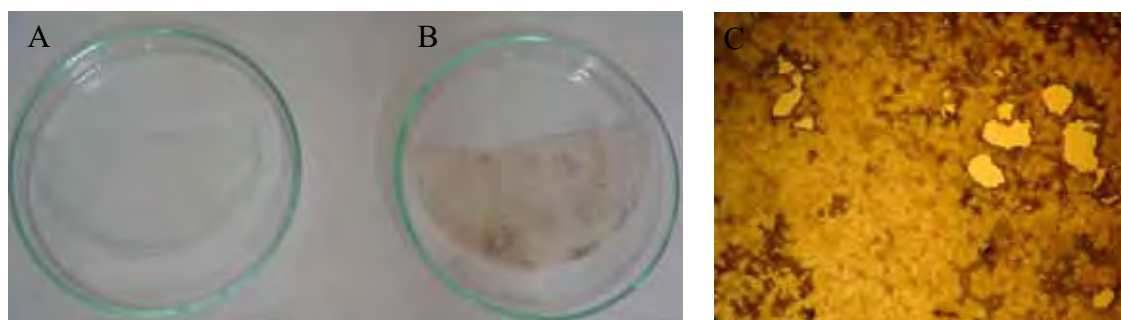


Figura 23. Análise visual do A- PCL original, B-PCL após tratamento microbiano e C- PCL após 30 dias no solo observado pelo microscópio ótico.

Obs.: setas indicativas de vazios.

4.1.10. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.1.10.1 MEV de filmes de PVC (DMF)

Microscopias de filmes de PVC originais e biodegradadas são apresentadas na figura 24

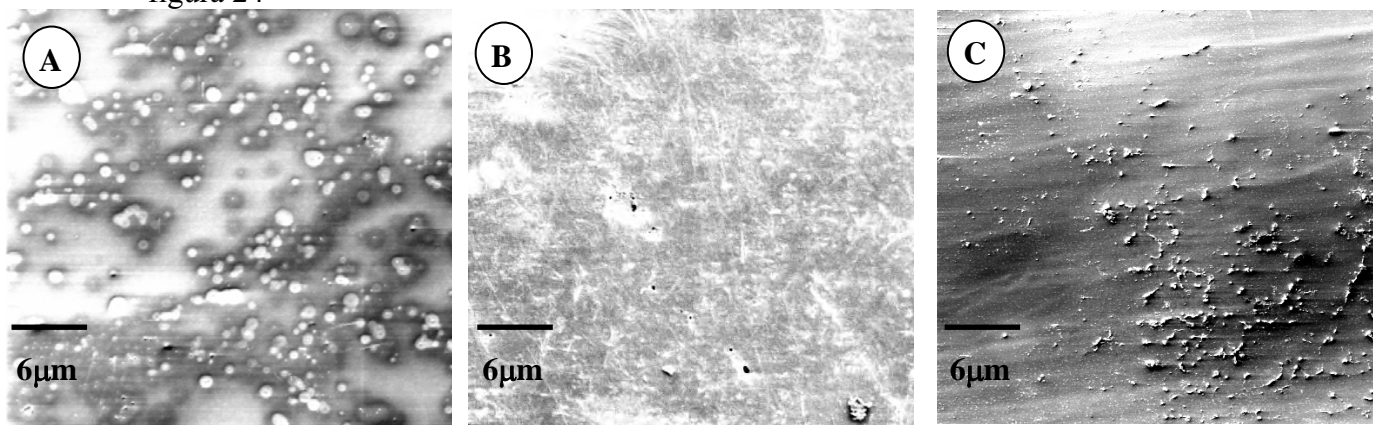


Figura 24. MEV de filmes de PVC (DMF): A-original, B-após tratamento microbiano em solo e C-tratado em solo com chorume

Na microscopia do filme de PVC original (DMF) (Fig.24-A) verificou-se uma superfície com domínios interligados, parecidos com estruturas de géis que sugerem a saída do solvente (MARTINS-FRANCHETTI & MUNIZ, 2002). O filme de PVC em solo (Fig. 24-B) apresentou buracos, formados devido à saída de cloreto de hidrogênio da superfície polimérica (CAMPOS & MARTINS-FRANCHETTI, 2005). Observou-se também no filme de PVC em solo com chorume mudança na morfologia do filme (Fig.24-C).

4.1.10.2. MEV de filmes de PCL (DMF)

Na figura 25 são apresentadas as microscopias de filmes de PCL original e após o tratamento microbiano.

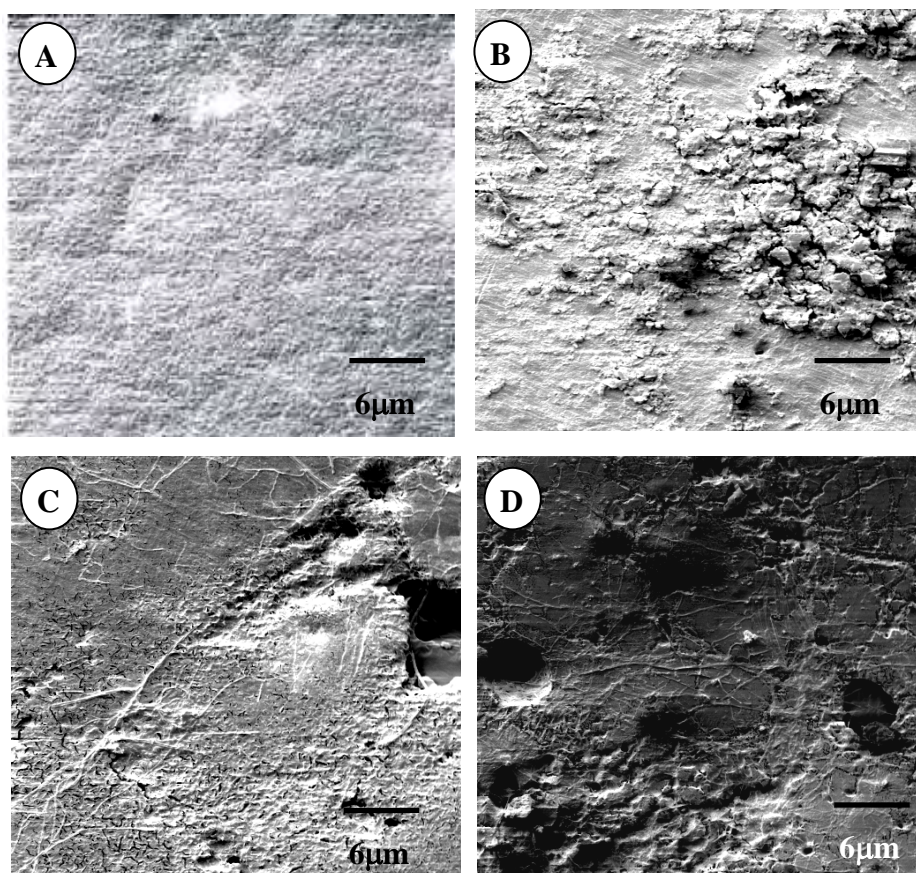


Figura 25. MEV de filmes de PCL (DMF): A-original, B-tratado em solo, 30 dias, C-tratado em solo, 45 dias e D-tratado em solo, 60 dias.

O filme de PCL (DMF) original (Fig. 25-A) apresentou uma superfície rugosa. A superfície do PCL no solo (30 dias enterrado) (Fig.25B) apresentou buracos, estruturas aderidas e estruturas em relevo por todo o filme. No filme de PCL tratado em solo durante 45 dias observou-se o aumento do tamanho das crateras e a presença mais evidente de estruturas microbianas aderidas no filme (Fig. 25-C), assim como no filme após o tratamento em solo durante 60 dias (Fig. 25-D).

Filmes de PCL tratados em solo com chorume são apresentados na figura 26.

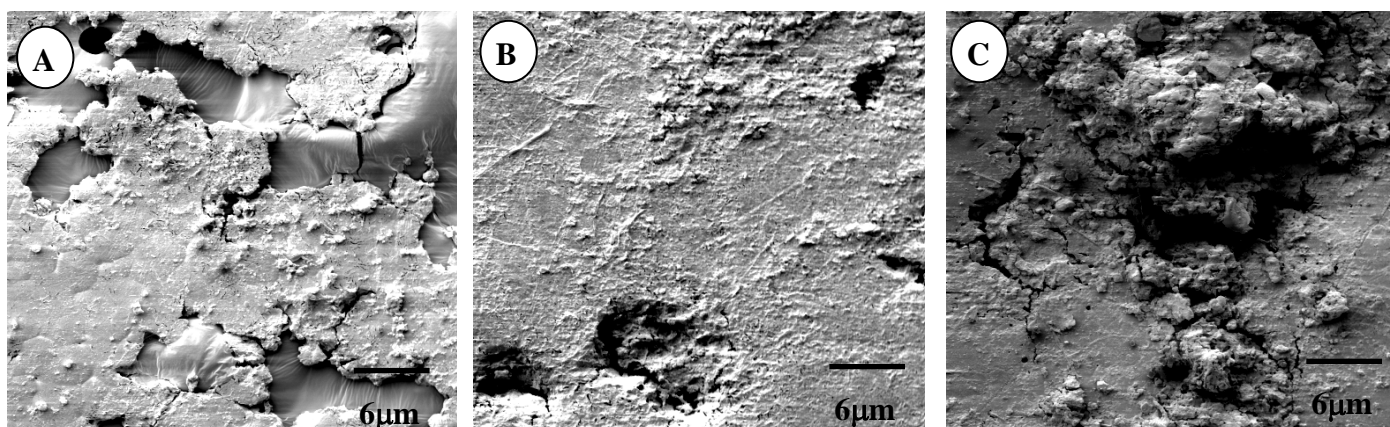


Figura 26. MEV de filmes de PCL (DMF): A-tratado em solo com chorume, 30 dias e B-tratado em solo com chorume, 45 dias e C- tratado em solo com chorume, 60 dias.

Nos filmes tratados em solo com chorume durante 30 dias, apareceram crateras (Fig. 26-A). Nos filmes de PCL tratados em solo com chorume durante 45 e 60 dias (Fig.26-B e 26-C), observaram-se o aumento de estruturas em relevo na superfície e adesão microbiana.

4.1.10.3. MEV de filme de PVC/PCL 1:1 (DMF)

MEV de filmes de PVC/PCL original e após tratamento em solo e solo com chorume são apresentadas na figura 27.

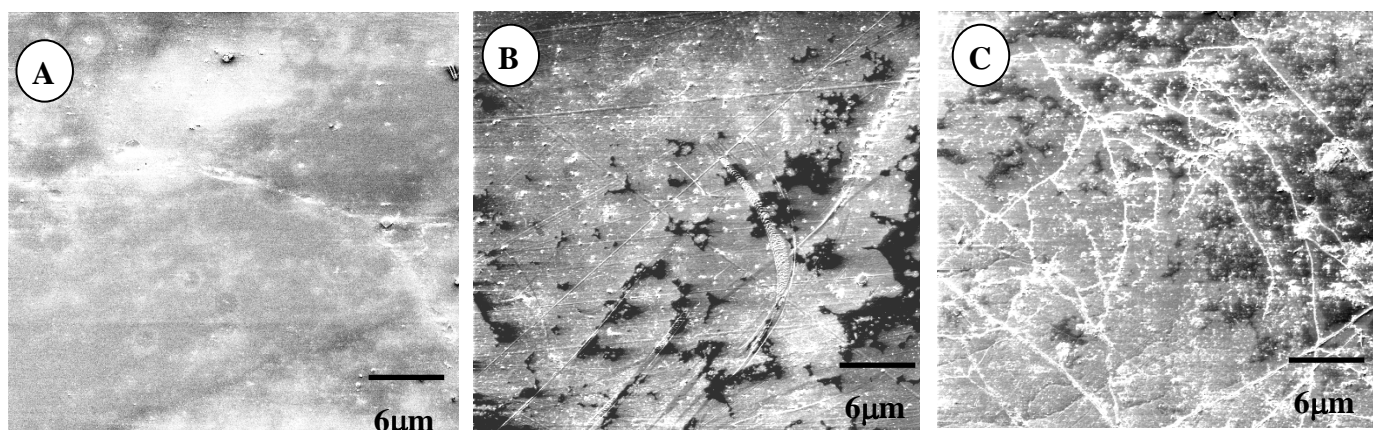


Figura 27. MEV de filmes de PVC/PCL (DMF): A-original, B-tratado em solo e C- tratado em solo com chorume.

A blenda de PVC/PCL 1:1 apresentou uma superfície lisa, semelhante ao PVC (Fig. 27-A). Após o tratamento microbiano no solo durante 120 dias, verificou-se a formação de estruturas diferentes, sugerindo adesão microbiana (Fig. 27-B). O filme tratado em solo com chorume apresentou maior mudança morfológica quando

comparado com o filme tratado somente em solo (Fig. 27-C), indicando que a presença do chorume no solo causou maior erosão superficial.

Verificou-se que a presença de chorume no solo causou alteração morfológica na superfície dos filmes também. Esta mudança é compatível com a perda de massa e mudanças estruturais verificadas por FTIR e DSC.

4.1.11. CONCLUSÕES PARCIAIS

O PCL apresenta grande degradação em apenas 60 dias no solo, porém, quando presente na blenda de PVC/PCL, há inibição de sua biodegradação. Essa diminuição de biodegradação deve-se à interação entre os polímeros, tornando o PCL menos suscetível à degradação.

O acréscimo de chorume no solo diminui a biodegradação do PCL e da blenda, mostrando a ineficiência do sistema chorume/solo, neste caso.

Verificou-se pela Evolução de CO₂ (Respirometria) que:

- 1 Na biodegradação em solo: PCL>PVC/PCL>PVC
- 2 Na biodegradação em solo com chorume: não há diferenças significativas entre os homopolímeros e a blenda.

Pelas análises de DSC, verificou-se a presença do chorume no solo aumentou a cristalinidade do PCL, devido a rearranjos de cadeias na fase amorfa ou na interfase cristalina-amorfa e aumento de cristalinidade. No caso da blenda tratada em solo ocorreu o mesmo.

2ª PARTE

4.2. Filmes de PP, PCL e PP/PCL (1:1 w/w) por fusão.

Filmes de PP e blendas PP/PCL foram estudados para analisar a biodegradação desses materiais no solo e verificar se há contribuição do polímero biodegradável quando misturado com o PP, um polímero sintético difícil de ser degradado.

4.2.1. Medidas de Massa

Essa medida é importante para verificar a biodegradação dos filmes poliméricos.

Na tabela 5 são apresentadas as perdas de massas dos filmes de PP, PCL e PP/PCL 1:1.

Tabela 5. Perda de massa de PP, PCL e PP/PCL após o tratamento microbiano

Filmes	Solo	Solo com chorume	Desvio padrão
PP 120 dias	0	0	0
PCL 30 dias	24,9	15,4	0,6
PCL 45 dias	53,6	70,7	0,8
PCL 60 dias	66,8	88,6	0,5
PP/PCL 120 dias	48,5	33,7	0,5

Filmes de PCL e PP/PCL apresentaram diminuição de massa após o tratamento microbiano. Os filmes de PCL sofreram grande diminuição de massa em 30 e 60 dias de tratamento, chegando a 67% quando tratados em solo e 89% quando tratados em solo com chorume (Tabela 5). O filme de PCL com 90 dias de tratamento estava muito degradado, o que impossibilitou a pesagem e análise do filme. A blenda de PP/PCL 1:1 apresentou grande diminuição de massa, após o tratamento microbiano com solo, porém menor quando se adicionou chorume. Estas variações com o passar do tempo, se devem à variação da população microbiana no solo e no solo com chorume.

A perda de massa da blenda possivelmente deve-se a degradação do PCL, visto que o PP puro não sofreu degradação após 4 meses de tratamento microbiano.

Observa-se que as perdas de massa dos filmes de PP/PCL em solo e solo com chorume, são bem menores que as dos filmes de PCL, a partir de 45 dias.

4.2.2. Teste de inibição

Os filmes de PCL, PP e PP/PCL 1:1 foram fotografados após o crescimento fúngico do microrganismo *Phanerochaete chrysosporium*, após 7 dias de crescimento em meio Sabouraud-malte e ágar, incubados em estufa bacteriológica, a 28°C, como representado no apêndice C.

Verificou-se o crescimento fúngico por toda a placa que contém o filme de PCL por fusão. Para o filme de PP, verificou-se somente o crescimento na placa e não crescimento fúngico sobre o filme e PP/PCL 1:1, verificou-se também o início de crescimento do fungo sobre os filmes.

4.2.3. Ensaio de biodegradação utilizando o método respirométrico de Bartha

As análises de evolução de CO₂ dos filmes de PCL, PP e blenda PP/PCL são apresentadas na figura 28

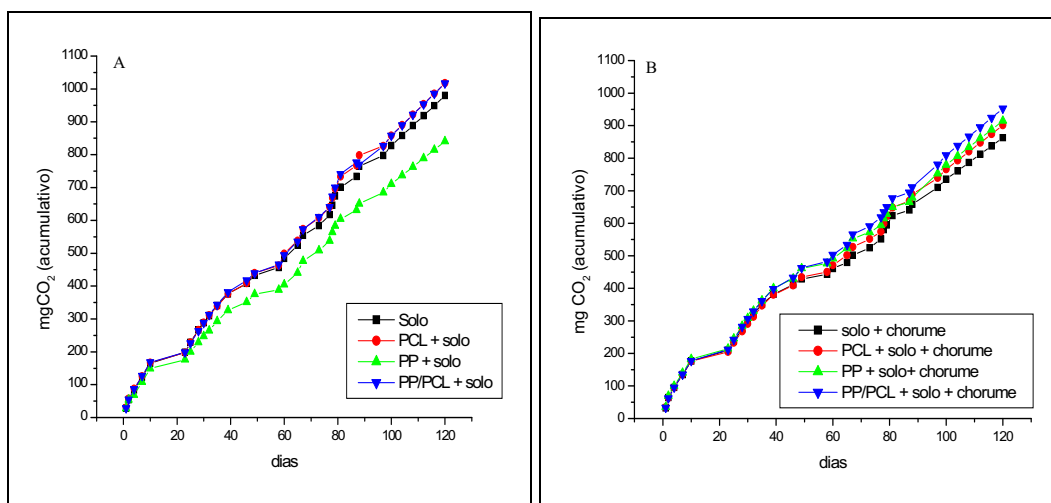


Figura 28. Produção acumulada de CO₂ durante 120 dias de incubação: A- solo, B- solo com chorume.

Verificou-se a tendência da evolução de CO₂ acumulativa durante 120 dias, observando que o filme de PCL e a blenda de PP/PCL apresentaram evolução de CO₂ similar, porém o filme de PP apresenta menor evolução de CO₂ quando comparado com a evolução de CO₂ do solo sem filme, mostrando que o homopolímero inibe de certa forma a atividade microbiana do solo, mas não a do chorume. (Fig.28).

Na figura 28-C é comparada a evolução de CO₂ dos filmes de PCL preparado de 2 maneiras diferentes: por fusão e por evaporação de solvente.

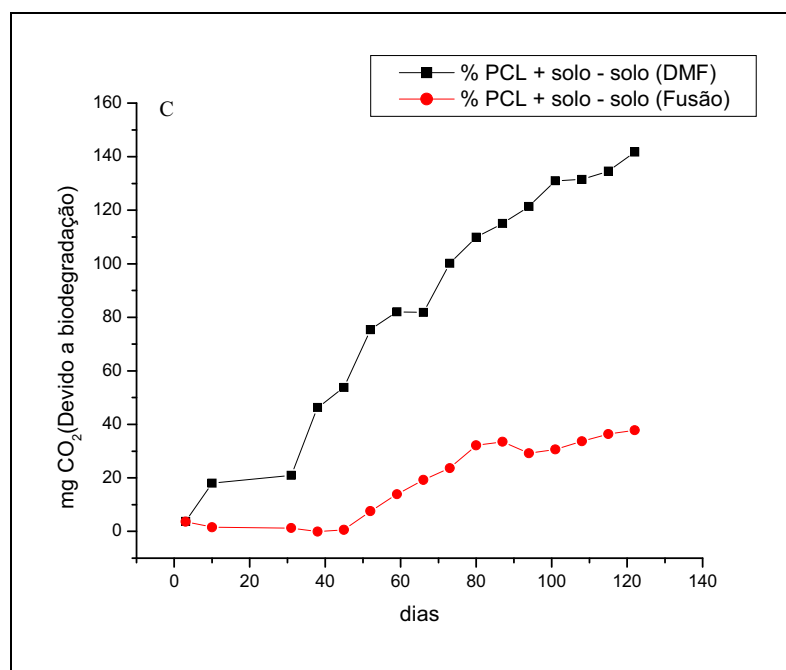


Figura 28-C. Produção de CO₂ devido a biodegradação, durante 120 dias de incubação dos filmes de PCL – fusão e PCL – DMF.

O filme de PCL obtido por fusão apresentou menor evolução de CO₂ do que o filme de PCL obtido por evaporação de solvente (DMF). O solvente agiu como plastificante, neste caso, mudando a morfologia do filme, o que pode ter favorecido a ação dos microrganismos. Esse resultado é melhor visualizado na figura 28-C, que é a da respirometria devido à biodegradação, ou seja, a respirometria dos filmes tratados subtraída da respirometria do solo.

4.2.4. Verificação de hidrólise química

4.2.4.1. Medidas de Massa

As medidas de massa mostraram que a perda de massa para o homopolímero PCL não é expressiva (1,4%), mas quando está na blenda PP/PCL 1:1, a perda de massa é maior (25%). Quando se compara com a degradação microbiana, a perda de massa hidrolítica é menor, mostrando a importância da ação microbiana na degradação.

4.2.4.2. FTIR

Os espectros dos filmes tratados não apresentaram mudanças significativas, quando comparados com os originais.

4.2.4.3. MEV

As superfícies dos filmes de PCL original e após 30 dias no tampão fosfato são apresentadas na figura 29. Observaram-se mudanças na superfície do filme. O mesmo foi observado para a blenda de PP/PCL (Fig. 30)

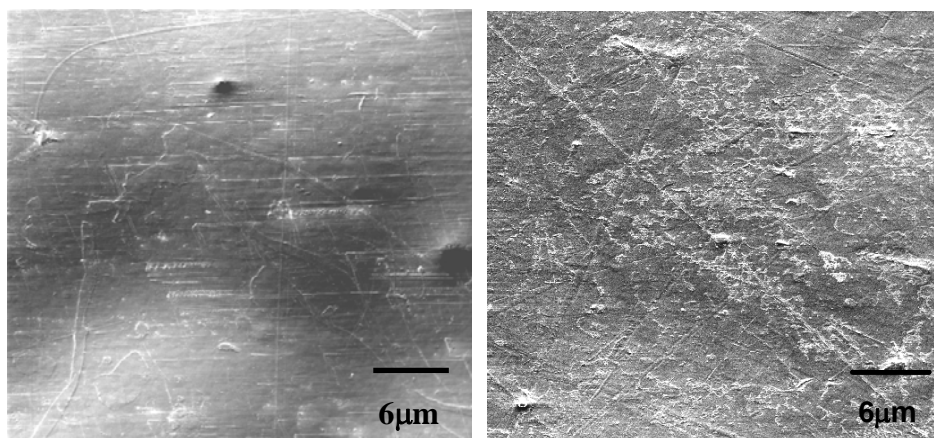


Figura 29. MEV do filme de PCL original e PCL 30 dias no tampão fosfato.

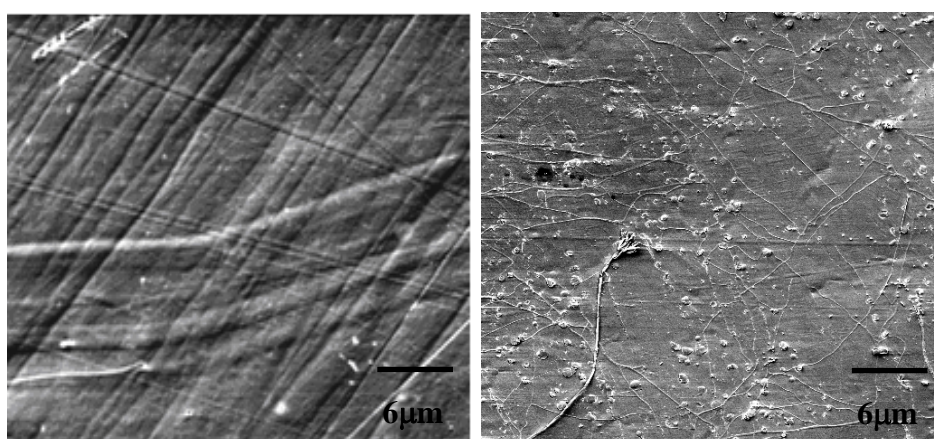


Figura 30. MEV do filme de PP/PCL original e PP/PCL 30 dias no tampão fosfato

4.2.5. FTIR de filmes incubados em Coluna de Solo sem e com chorume.

Os espectros de FTIR de filmes tratados em coluna de solo com e sem chorume, são apresentados nas figuras 31 a 34, comparados com os filmes originais (sem tratamento microbiano).

4.2.5.1. FTIR de filmes de PCL incubados em coluna de solo com e sem chorume

As medidas foram feitas para os filmes tratados por 30, 45 e 60 dias. Com 90 dias de tratamento, os filmes estavam totalmente decompostos. São apresentados espectros dos filmes de PCL após tratamento microbiano durante 30 e 60 dias e de 120 dias para PP e PP/PCL.

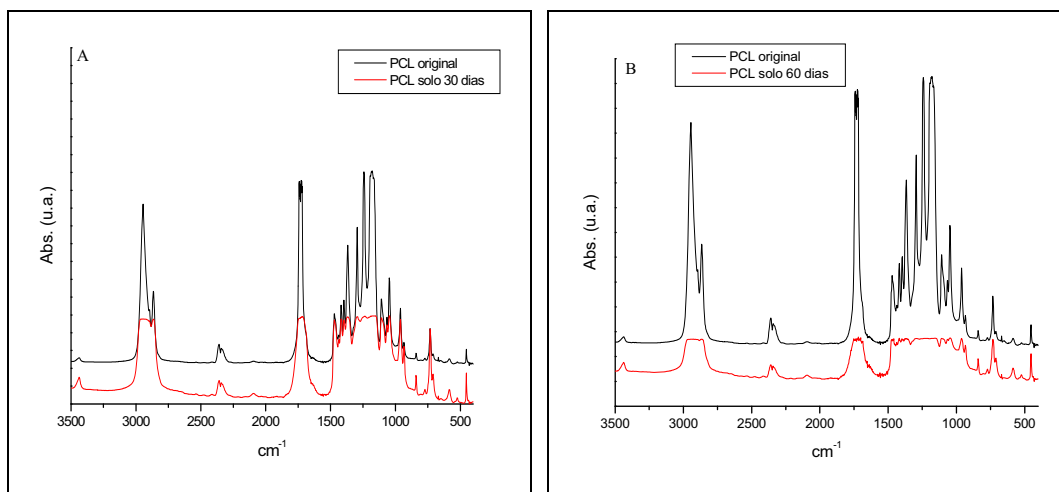


Figura 31. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e tratado com microrganismos de solo: A- 30 dias e B- 60 dias.

A baixa absorção dos filmes tratados deve-se provavelmente, à presença de orifícios, rugosidade e pequenos pedaços (grande perda de massa).

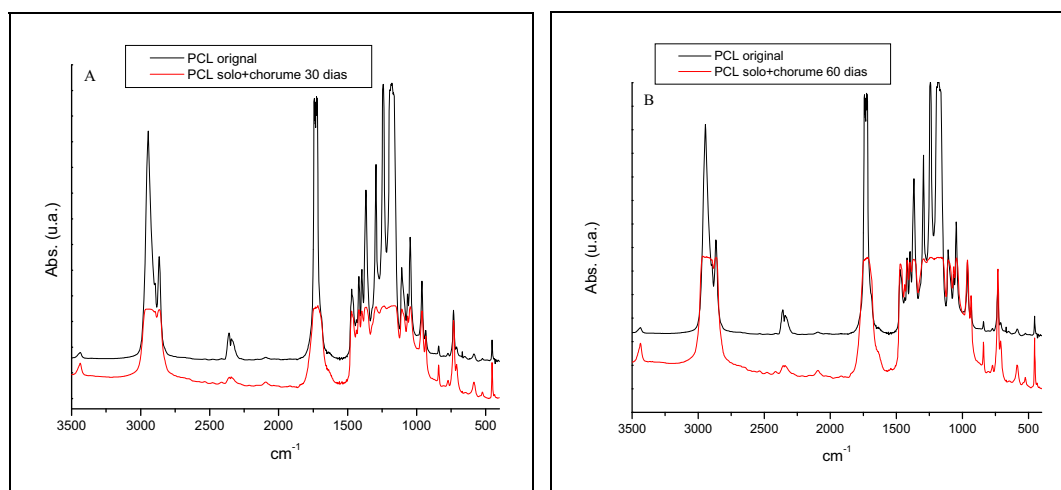


Figura 32. Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL original e tratado com microrganismos de solo + chorume: A- 30 dias e B- 60 dias.

O FTIR dos filmes de PCL tratado em solo e solo com chorume, durante 30 dias, não apresentou mudanças, tais como deslocamentos de bandas, aparecimento de novas bandas ou perda de grupos. Os espectros apresentaram diminuição ou aumento de intensidade de bandas, observados pela normalização dos espectros pela banda 2864 cm^{-1} (apêndice 1A). Houve diminuição das bandas a 2940 e 1725 cm^{-1} , indicativas de perda de grupos C-H de alcanos e grupos carbonílicos na fase amorfa, respectivamente. A banda a 1725 cm^{-1} é atribuída à carbonila, na fase amorfa, enquanto que a 1734 cm^{-1} é atribuída à carbonila, na fase cristalina (KEROACK et al., 1998).

A faixa de 1500 a 1000 cm^{-1} não deve ser considerada, pois há deformação após os tratamentos, não sendo confiáveis as análises.

As análises de FTIR dos filmes de PCL tratados em solo com chorume, durante 60 dias, não serão discutidas por apresentarem baixa absorção e distorção espectral, o que torna as análises não confiáveis.

4.2.5.2. FTIR de filmes de PP incubados em coluna de solo com e sem chorume

Os filmes foram desenterrados após 120 dias de tratamento. As análises de FTIR dos filmes PP foram verificadas pela normalização da banda 2720 cm^{-1} (apêndice A, tabela 2A). (GOMEZ-ELVIRA et al., 2004).

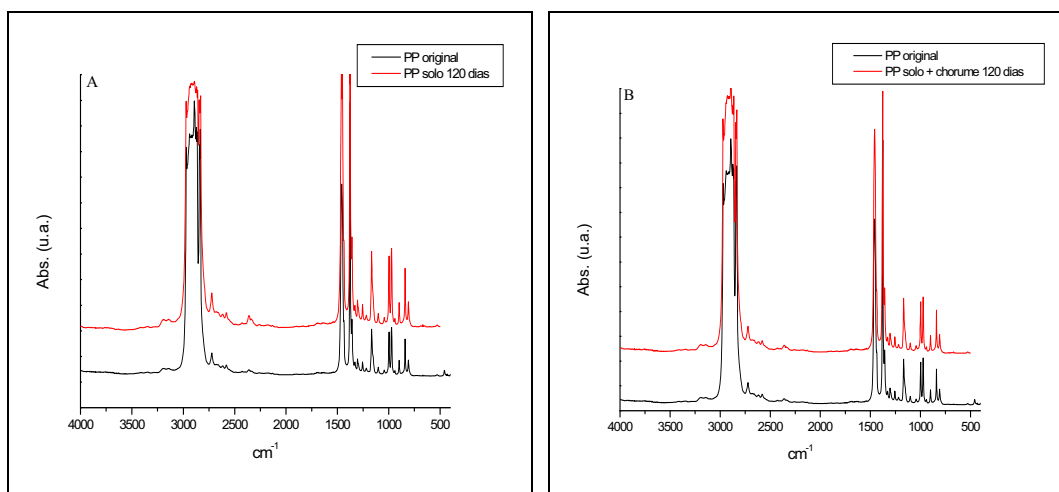


Figura 33. Espectro de absorção FTIR de filmes de PP original e tratado com microrganismos: A- solo e B- solo + chorume.

As bandas a 2890 , 2836 , 1447 e 1371 cm^{-1} , apresentaram grande diminuição no filme tratado em solo (Fig. 33-A), indicando perda de grupos C-H.

4.2.5.3. FTIR de filmes de PP/PCL incubados em coluna de solo com e sem chorume

Na figura 34, verificam-se os espectros de absorção FTIR de filmes de PP/PCL original e após tratamento microbiológico

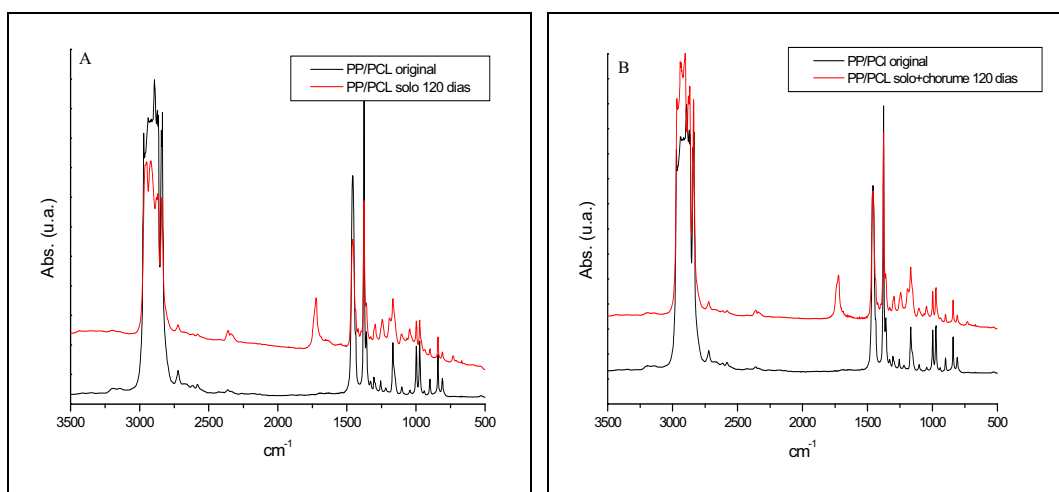


Figura 34. Espectro de absorção FTIR de filmes de PP/PCL 1:1 original e tratado com microrganismos: A- solo e B- solo + chorume.

O espectro da blenda após tratamento em solo (Fig.34-A) apresentou diminuição das bandas a 2890 e 2867 cm^{-1} , atribuídas à deformação de grupos C-H e 1457 e 1375 cm^{-1} , atribuídas à sobreposição de grupos C-C e C-O. Observou-se o aparecimento da banda 1722 cm^{-1} , atribuída a grupos carbonílicos e da banda 1193 cm^{-1} , atribuída a grupos C-C(=O)-O.

O FTIR do filme da blenda após tratamento em solo com chorume (Figura 34-B) foi semelhante ao tratado somente em solo, porém houve aumento de intensidade das bandas a 2890, 2867 e 2849 cm^{-1} , atribuídas a grupos C-H. Houve diminuição das bandas a 1457 e 1375 cm^{-1} , porém menos expressiva, quando comparado com o filme tratado microbiologicamente sem a adição do chorume, mostrando novamente que o chorume prejudicou a ação dos microrganismos do solo.

4.2.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC são apresentadas nas figuras 35 a 38.

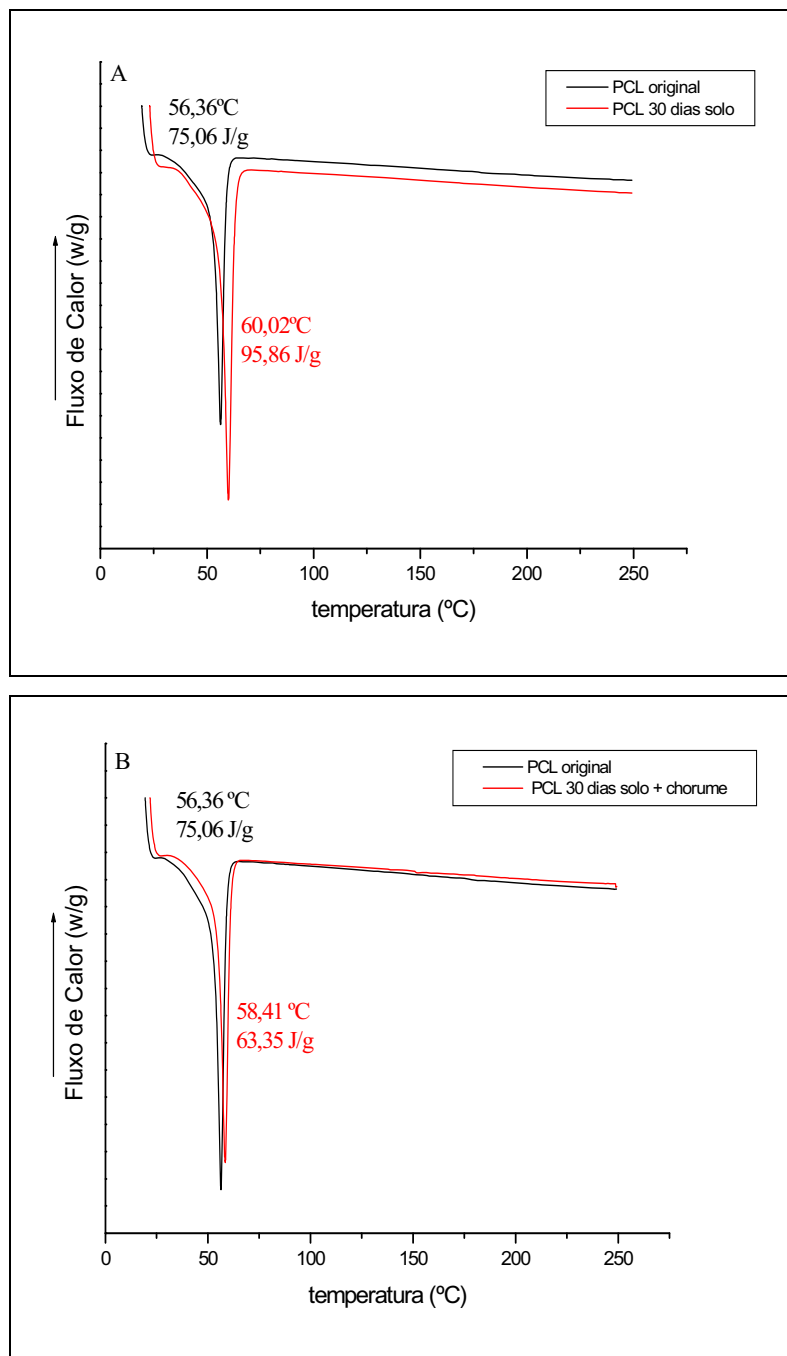


Figura 35. Curvas de DSC de filmes de PCL original e após 30 dias de tratamento microbiano: A- solo e B- solo + chorume.

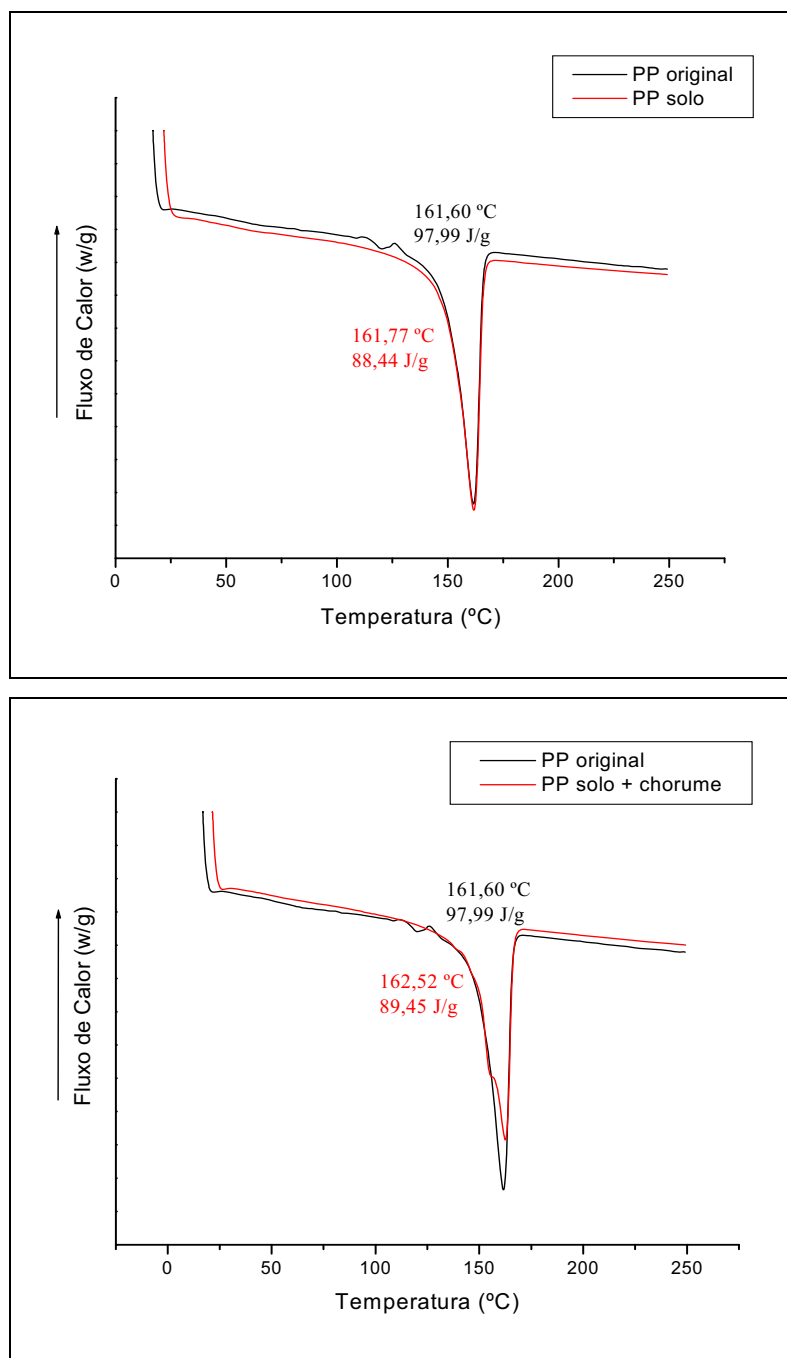


Figura 36. Curvas de DSC de filmes de PP original e após 120 dias de tratamento microbiano: A- solo e B- solo + chorume.

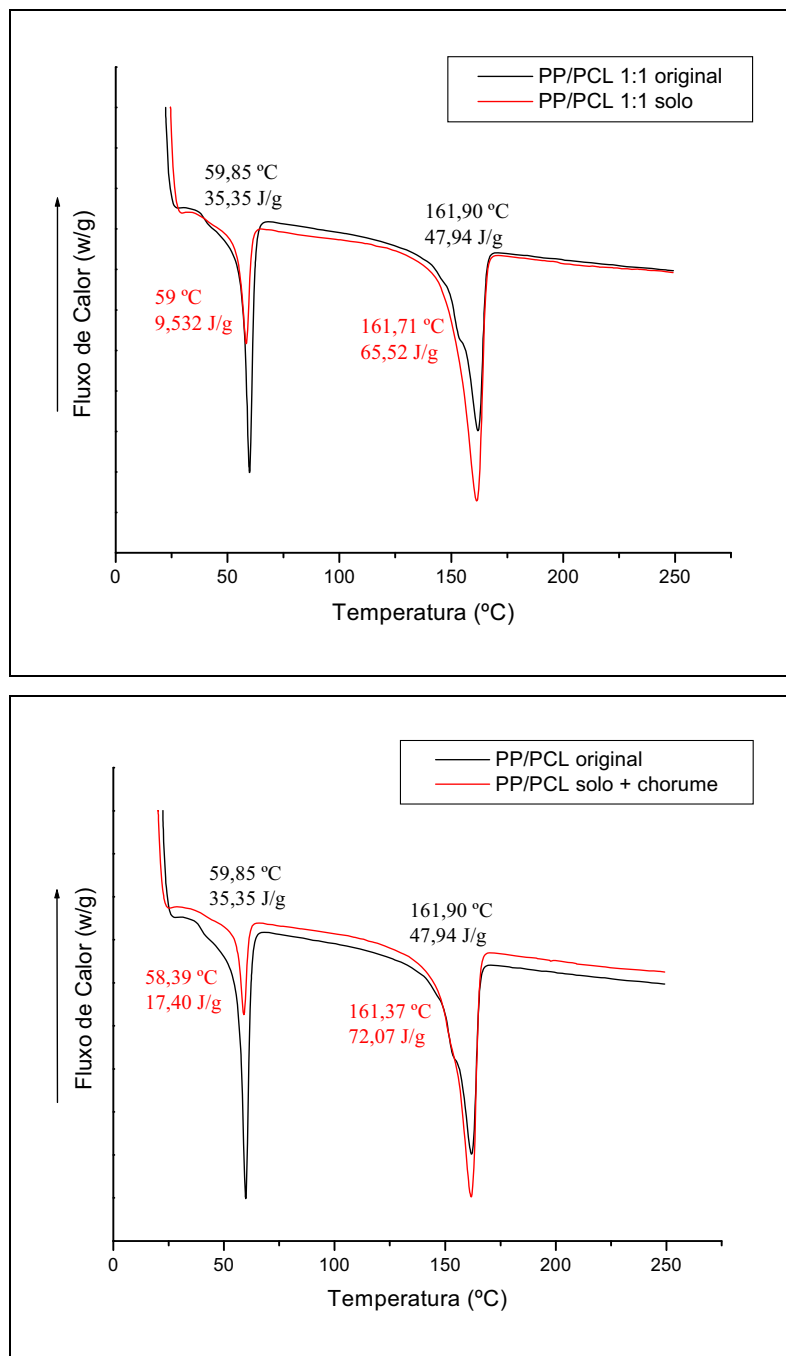


Figura 37. Curvas de DSC de filmes de PP/PCL original e após 120 dias de tratamento microbiano: A- solo e B- solo + chorume.

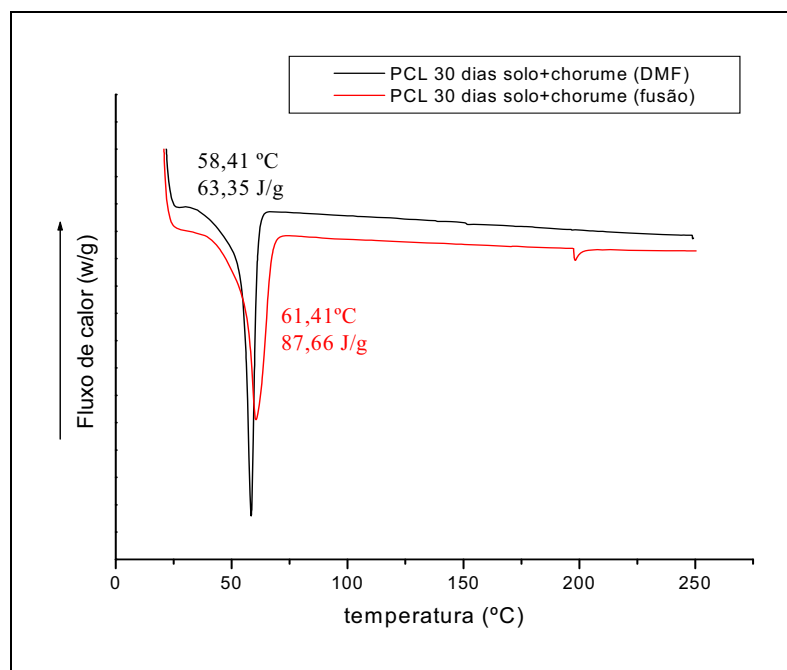


Figura 38. Curvas de DSC de filmes de PCL original e após 30 dias de tratamento microbiano: A- PCL fusão e B- PCL DMF.

O filme de PCL após 30 dias de tratamento microbiano em solo apresentou aumento da temperatura de fusão (Fig. 35-A) e aumento da cristalinidade (Tabela 6). O aumento do grau de cristalinidade e da temperatura de fusão indica reorganização das lamelas e aumento de espessura das lamelas. Quando tratado em solo com chorume (Fig. 35-B), a cristalinidade diminuiu. Esse resultado indica que a adição do chorume no solo, favoreceu a biodegradação do PCL, obtido por fusão. Esse resultado é diferente para os filmes de PCL em DMF, em que há aumento de cristalinidade, após os tratamentos microbianos (1ª parte, item 4.1.8).

Filmes de PP semicristalino quando tratados em solo e solo com chorume (Fig. 36-A e 36-B) não apresentaram mudanças na cristalinidade (Tabela 6).

Filmes de PP/PCL 1:1 tratados em solo e solo com chorume (Fig. 37-A) apresentaram 2 picos de fusão, indicativos de 2 fases na blenda. O 1º pico se refere à fusão do PCL e o 2º pico à fusão do PP. Após os tratamentos, observou-se diminuição da cristalinidade do 1º pico (PCL) e aumento de cristalinidade no 2º pico (PP), sugerindo a degradação do PCL inclusive de finais de cadeias, na fase cristalina e reorganização das cadeias do PP (MORIANA-TORRÓ et al., 2008) (Fig. 37-A e 37-B).

A figura 38 mostra uma comparação entre os filmes de PCL submetidos ao tratamento microbiano, obtidos por vias diferentes: em DMF e por fusão. Com solvente ocorre: aumento do ponto de fusão e aumento do ΔH , significando um aumento de ordem e espessura cristalina.

Tabela 6: Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PCL, PP e PP/PCL 1:1, T_f (°C)= temperatura de fusão, X_{DSC} =porcentagem de cristalinidade obtido por DSC.

Referência: PCL 100% cristalino, $\Delta H_f=136$ J/g (KESEL et al., 1999), iPP 100% cristalino, $\Delta H_f= 190$ J/g (OTAGURO et al., 2004)

Amostra	T_f °C	ΔH_f (J/g)	X_{DSC} (%)
PCL original	56	75	55
PCL solo	60	96	70,5
PCL solo + chorume	58	63	47
PP original	162	98	52
PP solo	162	88	46,5
PP solo + chorume	162	89	47
PP/PCL original	60	35	37
	162	48	50,5
PP/PCL solo	59	9	10
	162	66	69
PP/PCL solo + chorume	58	17	18
	161	72	76

4.2.7. Medidas de ângulo de contato dos filmes tratados em coluna de solo.

As medidas de ângulo de contato dos filmes originais e tratados são apresentadas na tabela 7.

Os filmes de PCL não foram analisados por apresentarem orifícios e rugosidade após os tratamento microbianos.

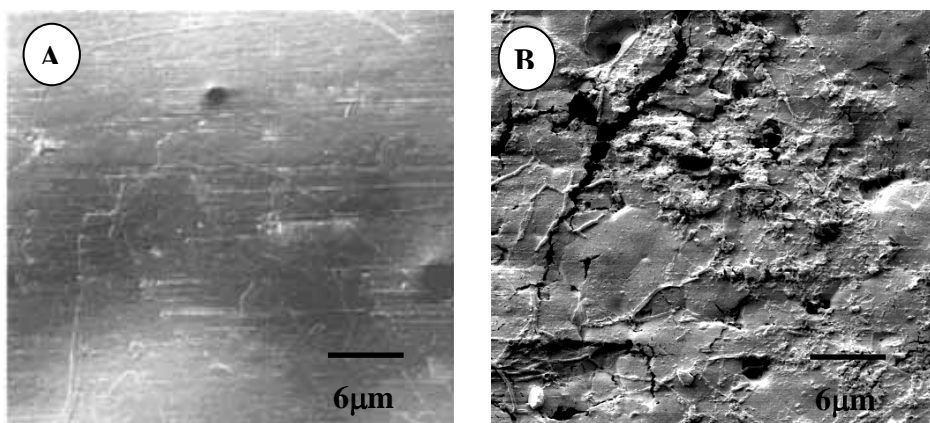
Tabela 7. Medidas de ângulo de contato dos filmes de PP e PP/PCL.

Filmes	Original	Solo	Solo com chorume	Desvio padrão
PP	57	56,6	67,5	0,5
PCL	60,7	-----	-----	-----
PP/PCL	58,7	48	63,7	0,7

Os filmes de PP apresentaram ângulo de contato de 57°, tanto para o filme tratado em solo quanto para o filme tratado em solo com chorume, mostrando que a adição do chorume ao solo não causou mudanças na superfície do filme. Para os filmes da blenda, tratada em solo, os ângulos de contato foram de 58°, enquanto para os tratados em solo com chorume, o ângulo foi de 48°. Neste caso, o chorume favoreceu a mudança superficial do filme, tornando-o mais hidrofílico (ARKATKAR et al., 2008). Isto sugere a biodegradação do PCL na blenda, pois o PP não sofre mudanças em sua superfície.

4.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia, importantes na análise morfológica, são apresentadas nas figuras 39 a 41.



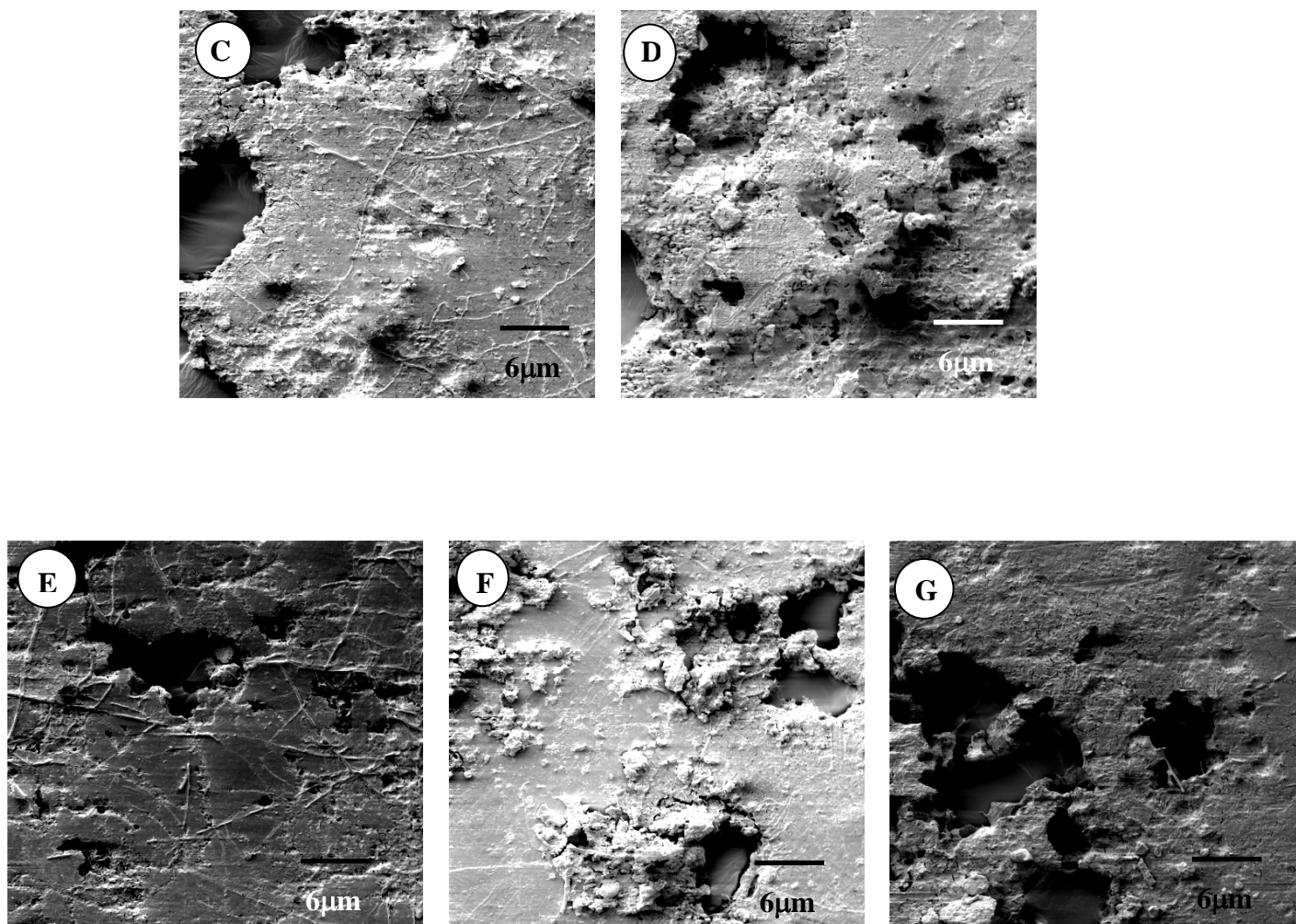


Figura 39. MEV de filmes de PCL: A- original e B- solo 30 dias, C- solo 45 dias, D- solo 60 dias, E- solo + chorume 30 dias, F- solo + chorume 45 dias e G- solo + chorume 60 dias.

O filme de PCL obtido por fusão (Fig.39-A) apresentou a superfície lisa, com alguns domínios.

Os filmes de PCL tratados durante 30 dias (Fig.39-B) apresentaram orifícios e a presença de estruturas diferenciadas. Verificou-se que com o aumento do tempo de tratamento, com 45 dias e 60 dias (Fig. 39-C e D), o filme tornou-se mais deteriorado, com a presença de grandes orifícios e aparência superficial mais esponjosa.

Os filmes de PCL tratados em solo com chorume (Fig. 39- E, F e G) apresentaram grande mudança superficial, com orifícios e estruturas diferenciadas. A presença do chorume no solo favoreceu alterações morfológicas, observadas pelas microscopias e perda de massa.

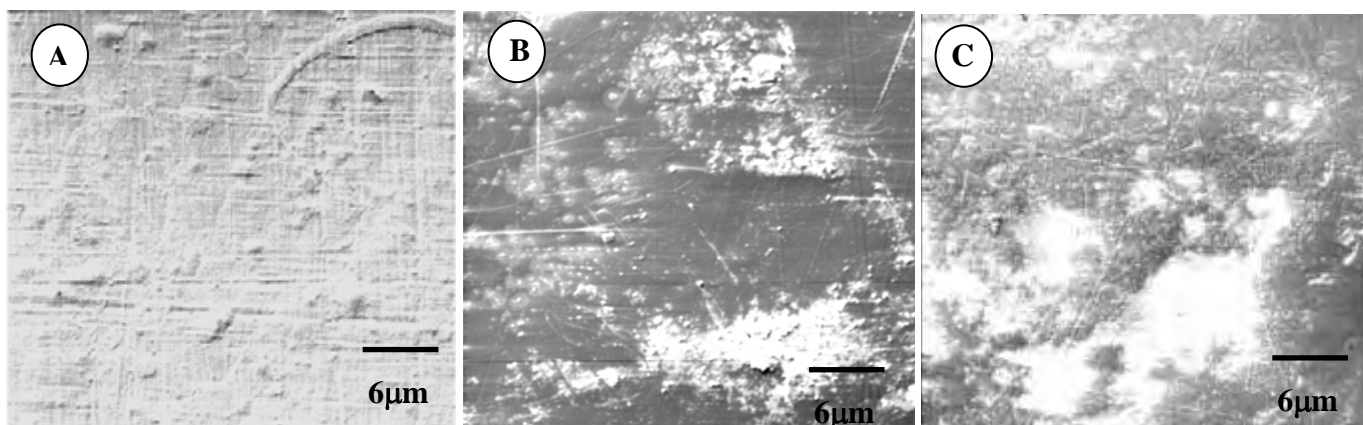


Figura 40. MEV de filmes de PP: A- original, B- solo e C- solo + chorume.

PP obtido por fusão (Fig.40-A) apresentou uma superfície com estruturas, sugerindo cristais de PP. Quando tratado em solo (Fig. 40-B), e em solo com chorume (Fig. 40-C), verificou-se estruturas em relevo na superfície polimérica. .

Na figura 41-A é apresentada a morfologia do filme de PP/PCL original

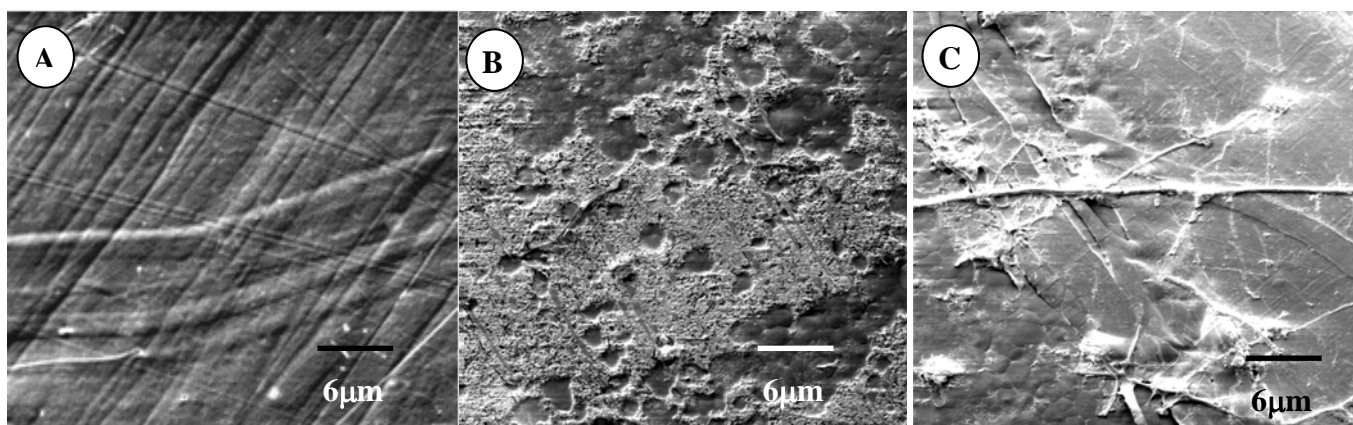


Figura 41. MEV de filmes de PP/PCL: A- original, B- solo e C- solo + chorume.

Quando tratado em solo (Fig. 41-B), apresentou erosão superficial. A erosão se deve à presença do PCL na blenda, suscetível ao ataque microbiano.

A blenda biotratada em solo com chorume (Fig.41-C) apresentou a superfície alterada, com estruturas diferenciadas e alongadas.

4.2.9. CONCLUSÕES PARCIAIS

O PCL possibilitou mudanças superficiais da blenda de PP/PCL, por outro lado, tornou o PP mais cristalino, do que o PP puro, ou seja, mais difícil de biodegradá-lo.

A respirometria mostrou que:

- Biodegradação em solo: PCL=PP/PCL > PP

PCL(DMF) > PCL(fusão)

- Biodegradação em solo com chorume: PP/PCL > PCL=PP

Verificou-se novamente que a biodegradação do PCL é inibida quando se adiciona chorume ao solo. Os filmes de PCL com solvente apresentaram maior biodegradação. O solvente agiu como plastificante, facilitando, neste caso, a biodegradação do PCL. O filme PCL (DMF) em solo apresentou diminuição de cristalinidade enquanto que o filme de PCL (fusão) aumentou a cristalinidade quando tratado em solo. A diminuição de cristalinidade do filme de PCL (DMF) deve-se a diminuição da fração cristalina após a biodegradação e o aumento da cristalinidade no filme de PCL por fusão quando tratado em solo deve-se a reorganização de cadeias após a biodegradação.

O PCL obtido por fusão apresentou uma morfologia diferente do PCL obtido por casting. O aumento de cristalinidade do PCL obtido por fusão influenciou na menor biodegradação quando comparado com PCL obtido por casting.

3ª PARTE

4.3. Filmes de PVA, PCL e PVA/PCL (4:1 w/w) em DMF.

Filmes de PVA e blendas PVA/PCL foram estudados para analisar a biodegradação desses materiais no solo e em solo com chorume e verificar se há um sinergismo do PVA quando misturado com o PCL ou há interação de um polímero com outro, assim como na blenda de PVC/PCL, o que dificultaria a biodegradação.

4.3.1. Medidas de Massa

Os filmes de PVA, PCL e blenda foram decompostos durante o tratamento, não sendo possível analisá-los por esta técnica.

4.3.2. Teste de inibição

Os filmes de PVA, PCL e blenda PVA/PCL 4:1, foram fotografados após o crescimento fúngico do microrganismo de solo *Phanerochaete chrysosporium*, após 7 dias de crescimento em meio Sabouraud-malte e ágar, incubados em estufa bacteriológica, a 28°C, como representado no apêndice C. Observou-se o crescimento fúngico na placa contendo filme de PVA após 7 dias de crescimento fúngico. Na placa com PVA em pó, o crescimento foi maior quando comparado com PVA filme. No plaqueamento dos filmes de PVA/PCL, verificou-se o crescimento fúngico por toda a placa, inclusive sobre o filme.

4.3.3. Verificação de hidrólise química

Filmes de PVA submetidos ao teste de hidrólise em tampão fosfato pH 5,6 (mesmo pH do solo), a 28°C, na presença de água Milli Q e tubos estéreis, foram investigados durante 6 dias.

Observou-se que o PVA em tampão fosfato não sofre hidrólise após 6 dias. Portanto, as mudanças observadas no PVA, quando tratado em solo, chorume e solo com chorume (Fig.42) são relacionadas à degradação por microrganismos: hidrólise enzimática e/ou oxidação.

Resultados dos filmes de PCL, submetidos à hidrólise química, estão apresentados na parte1 (4.1.5).

4.3.4. Ensaio de biodegradação utilizando o método respirométrico de Bartha

Observa-se na

Figura 42 a evolução de CO_2 em solo e solo com chorume, dos filmes de PVA, PCL e PVA/PCL em solo e B- em solo com chorume.

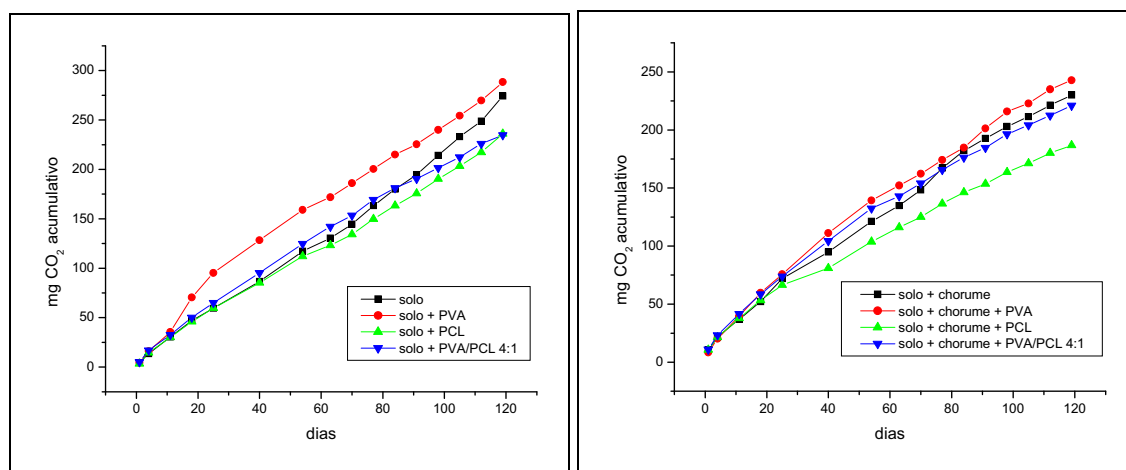


Figura 42. Produção acumulada de CO_2 dos filmes de PVA, PCL e PVA/PCL 4:1: A- em solo e B- em solo com chorume.

Observou-se que a evolução de CO_2 do filme PVA no solo foi maior que a do PVA/PCL 4:1 e do PCL (Fig. 42). Na blenda, o PCL inibiu a biodegradação do PVA. Esta inibição pode ser devida às interações dos grupos acetato do PVA com os grupos carbonílicos do PCL.

Novamente, neste caso, observou-se que em solo contendo chorume, ocorre a inibição da biodegradação, devido a presença de microrganismos pré-selecionados no armazenamento do chorume, a baixas temperaturas.

4.3.5. FTIR de filmes incubados durante 120 dias em Coluna de Solo sem e com chorume.

Os espectros de FTIR dos filmes originais são apresentados nas figuras 43 e 44, para atribuição de bandas e comparação com a blenda.

Os filmes após o tratamento microbiano não foram analisados, pois não foram encontrados, após os tratamentos, por terem sido completamente degradados.

4.3.5.1. FTIR de filmes de PCL em DMF incubados em Coluna de Solo

As análises dos filmes de PCL foram apresentadas na parte 1 (item 4.1.7.3).

4.3.5.2. FTIR de filmes de PVA original

Na figura 43 apresenta-se o espectro do filme PVA original e a atribuição de suas bandas, sendo que a banda a 3436 cm^{-1} é atribuída à vibrações de grupos OH ligados por ligações de hidrogênio.

A banda 2946 cm^{-1} é atribuída à estiramento assimétrico de $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$ (RAJENDRAN et al., 2004), a banda a 1259 cm^{-1} é atribuída a grupos C-O e a banda a 1085 cm^{-1} é atribuída ao grupamento C-O-C, de grupos acetatos do PVA (grau de hidrólise 86%) (HYDER et al., 2006).

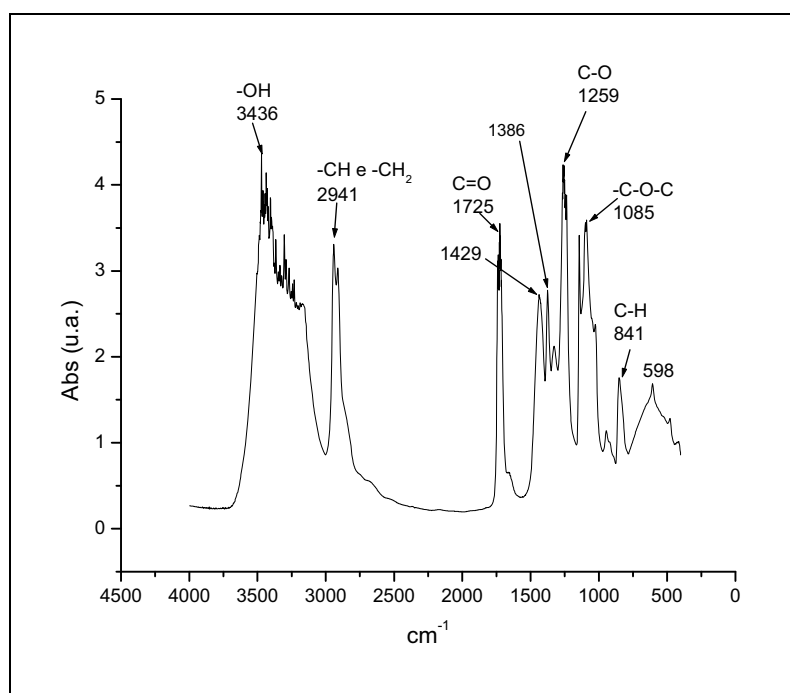


Figura 43. Espectro de absorção FTIR de filmes de PVA.

4.3.5.3. FTIR de filmes de PVA/PCL 4:1 original

Na figura 44 apresenta-se o espectro do filme de PVA/PCL 4:1 original.

Verificou-se a similaridade deste espectro com o de PVA, considerando que a blenda tem a maior proporção deste polímero. Observou-se ainda, mudança na banda a

3353 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de OH, em ligação de hidrogênio intermolecular (banda deslocada em relação ao PVA puro).

Observou-se que uma banda a 1735 cm^{-1} , diferente do PVA puro, cuja banda é em 1725 cm^{-1} , segundo KEROACK e colaboradores (1998), a banda 1735 cm^{-1} é atribuída a grupos carbonílicos na fase cristalina e em 1725 cm^{-1} é atribuída a grupos carbonílicos na fase amorfa.

O deslocamento da banda de OH no FTIR da blenda, em relação à banda do PVA puro, indica a possibilidade de interação entre grupos de OH do PVA e C=O do PCL, na fase amorfa, o que também contribuiu para a diminuição da biodegradação.

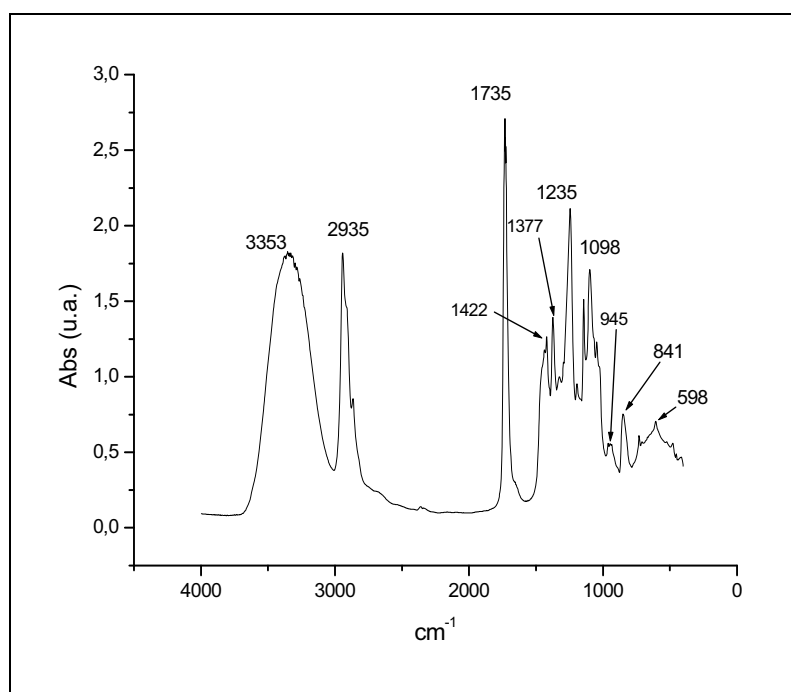


Figura 44. Espectro de absorção FTIR de filmes de PVA/PCL 4:1 original.

4.3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC dos filmes de PCL (DMF) tratados em solo e solo com chorume são apresentadas na parte 1, item 4.1.8 e as análises de PVA original e blenda de PVA/PCL original são apresentadas na figura 45e 46.

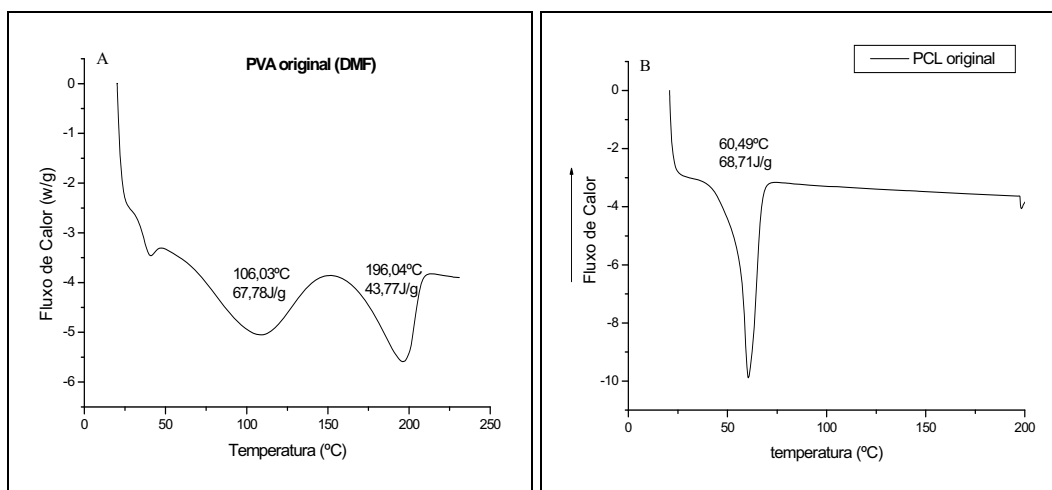


Figura 45. Curva de DSC de filmes de A- PVA original e B-PCL original.

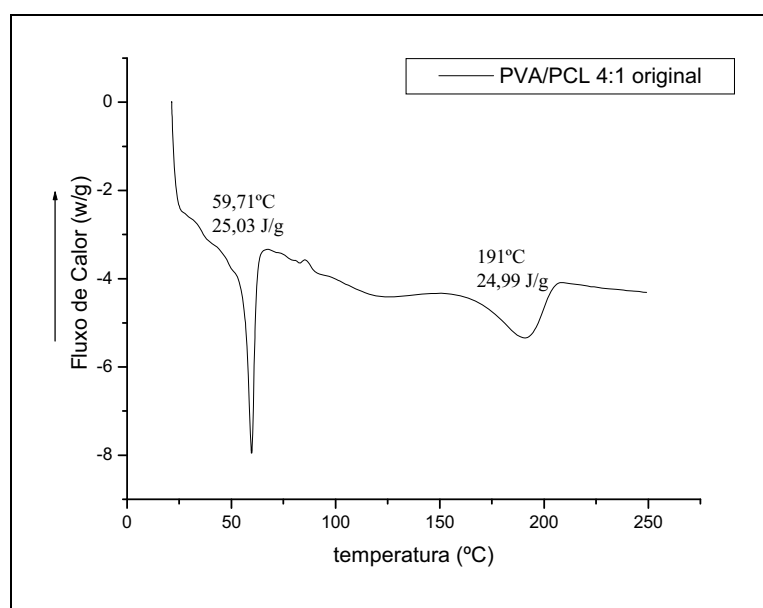


Figura 46. Curva de DSC de filmes de PVA/PCL 4:1 original.

O filme de PVA apresentou um pico de fusão alargado (196°C), indicando grande quantidade de pequenos cristais. O primeiro pico pode ser devido à perda de água da amostra. Na blenda, o DSC apresentou dois picos de fusão, porém, esses picos foram deslocados para temperaturas menores, em relação aos homopolímeros, sugerindo diminuição da ordem e da espessura cristalina do PCL e do PVA, na blenda (TSUJI & IKARASHI, 2004).

Na tabela 8 são apresentados os parâmetros obtidos do DSC: temperatura de fusão e grau de cristalinidade dos filmes PVA, PCL e PVA/PCL 4:1.

Tabela 8. Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PCL, PVA e PVA/PCL 4:1. T_f (°C)= temperatura de fusão, X_{DSC} =porcentagem de cristalinidade obtido por DSC.

Referência: PCL 100% cristalino, $\Delta H_f=136$ J/g (KESEL et al., 1999; PVA 100% cristalino, $\Delta H_f=152$ J/g (KESEL et al., 1999).

Filmes	T_f °C	ΔH_f (J/g)	X_{DSC} (%)
PVA original	106	68	44
	196	44	29
PCL original	60	69	50
PVA/PCL 4:1original	60	25	90
	191	25	20

Houve diminuição da fração cristalina de PVA na blenda e aumento significativo da fração cristalina de PCL na blenda, talvez isto seja devido a possíveis interações entre os grupos OH do PVA e grupos C=O do PCL, ainda não bem explicadas (ARCANA et al., 2008).

Observou-se que mesmo com a cristalinidade elevada do PCL na blenda, o filme é totalmente biodegradado, o que indica que a presença de determinados grupos funcionais é mais importante que a cristalinidade do polímero.

4.3.7. Análise termogravimétrica

Na figura 47 é apresentada a curva de TG do filme puro de PVA e a derivada da curva no apêndice 2.4.

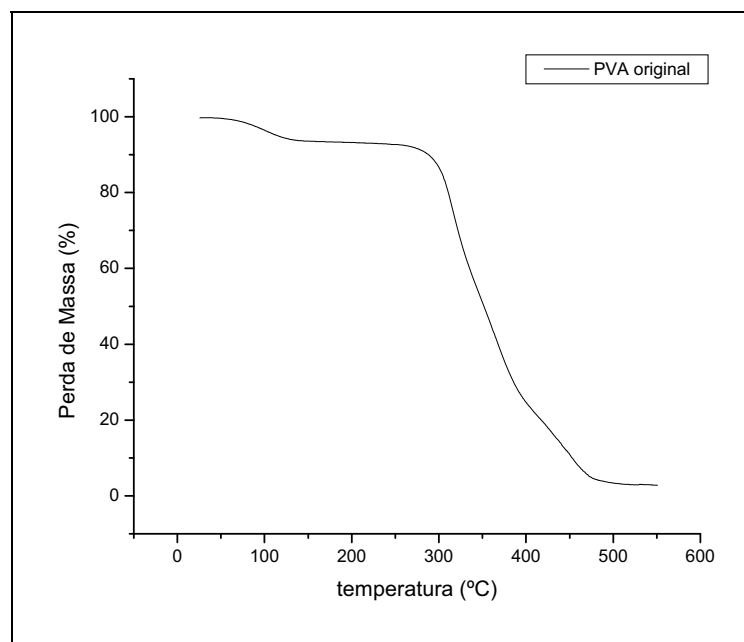


Figura 47. Curvas de TG dos filmes de PVA original.

Verificou-se 4 estágios de perda de massa. A 1ª perda de massa é de 7%, a 2ª é de 42% de perda de massa, a 3ª é de 31% e a 4ª de 16% de perda de massa. A decomposição inicia em 316°C, que pode ser observada melhor com a derivada da TG (apêndice 2.4).

4.3.8. Análise quantitativa da concentração de PVA

A análise de concentração de PVA foi realizada para investigar o efeito de diferentes microrganismos: de solo, de chorume e solo com chorume, na biodegradação do PVA.

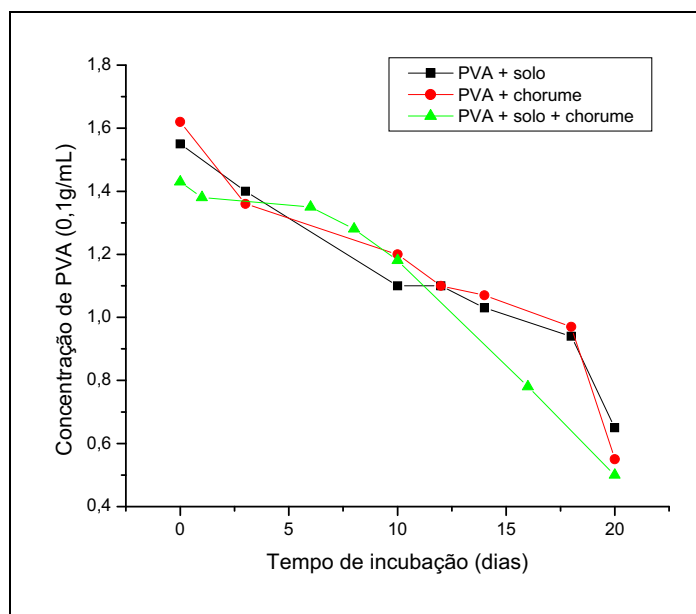
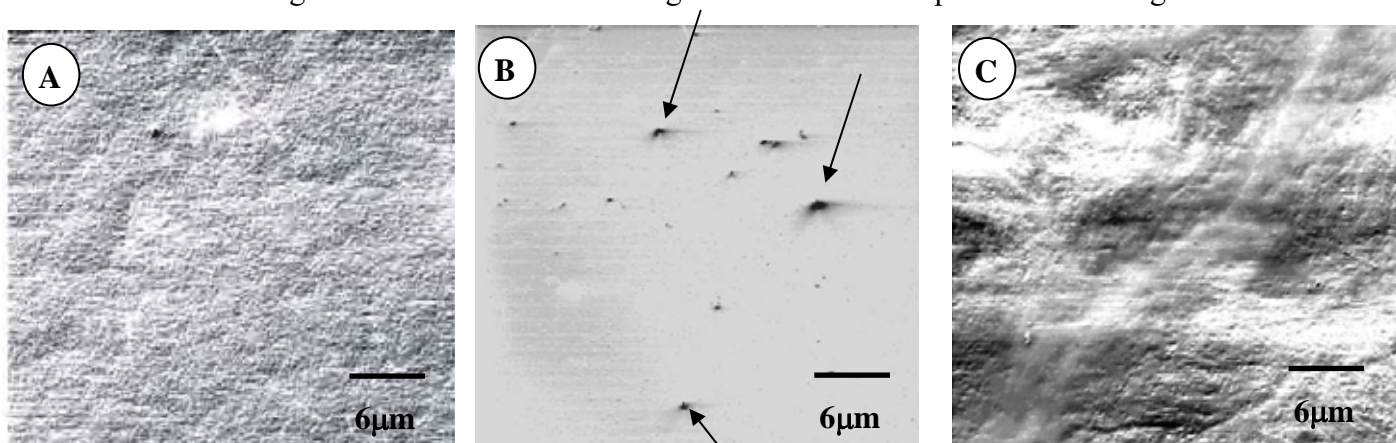


Figura 48. Variação da concentração de PVA na presença de cultura mista adaptada.

Na figura 48 observa-se o decréscimo da concentração de PVA com o tempo de incubação. Solução de PVA em solo ou PVA com chorume tem a mesma tendência, no entanto, no 2º caso, a queda da concentração de PVA é maior. Esses resultados mostram que soluções de PVA são degradadas em 20 dias na presença de microrganismos presentes no solo e em solo com chorume, apresentando um sinergismo entre os diferentes microrganismos.

4.3.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias dos filmes de PCL original e tratados são apresentadas na figura 49.



O filme de PCL (DMF) original (Fig. 49-A) apresentou superfície rugosa. As fotomicrografias dos filmes de PCL após tratamento microbiano são apresentadas na parte 1, item 4.1.11.2.

O filme de PVA original (Fig. 49-B) apresentou uma superfície lisa, com domínios que podem ser de cristais não dissolvidos (flechas indicativas). A blenda de PVA/PCL original (Fig. 49-C) apresentou uma superfície rugosa e heterogênea. As blendas de PVA/PCL tratadas em solo e solo com chorume não puderam ser analisadas, pois degradaram durante o tratamento.

4.3.10. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os microrganismos do solo com os do chorume favoreceram a biodegradação do PVA e da blenda PVA/PCL, porém prejudicaram a biodegradação do PCL, observada pela análise respirométrica.

As análises de iodometria ajudaram a concluir que a adição dos microrganismos do chorume no solo auxilia a biodegradação do PVA.

Com as análises de respirometria, verificou-se que a biodegradação no solo e em solo com chorume é maior para o filme de PVA, seguido da blenda PVA/PCL 4:1 e menor biodegradação para o filme de PCL.

As análises pelo método de Finley (reações de PVA com I_2 -KI) mostraram que microrganismos de solo e de chorume adaptados a solução de PVA apresentaram sinergismo na biodegradação de PVA.

Observou-se que mesmo que a cristalinidade da blenda tenha aumentado, a degradação da blenda foi maior que PCL, indicando que a presença de grupos funcionais são mais importantes na biodegradação que a cristalinidade.

4ª PARTE:**4.4. Filmes de PVA, PVC e PVA/PVC (1:1 w/w) em DMF.**

Com base nos estudos das blendas de PVC/PCL e de PVA/PCL, o estudo da blenda de PVA/PVC tem por objetivo investigar o comportamento dos homopolímeros e da blenda em contato com microrganismos de solo e de chorume, bem como a influência de um polímero sobre o outro, em relação à biodegradação.

4.4.1. Medidas de Massa

Os filmes de PVA e blenda não puderam ser analisados, pois degradaram totalmente durante o tratamento microbiano.

4.4.2. Teste de inibição

Os filmes de PVA, PVC e blendas PVA/PVC 1:1 foram fotografados após o crescimento fúngico do microrganismo de solo *Phanerochaete chrysosporium*, após 7 dias de crescimento em meio Sabouraud-malte e ágar, incubados em estufa bacteriológica, a 28°C, representados no apêndice C.

Observou o crescimento fúngico na placa contendo PVA em pó e filme de PVA (DMF). Na placa com PVA em pó, o crescimento foi maior quando comparado com PVA filme.

O plaqueamento com o filme de PVC foi discutido na parte 1, item 4.1.4. No plaqueamento dos filmes de PVA/PVC, observou-se o crescimento fúngico principalmente no centro da placa, onde foi colocado o filme.

4.4.3. Ensaio de biodegradação utilizando o método respirométrico de Bartha.

Na figura 50 observa-se a evolução de CO₂ acumulativa dos filmes de PVA, PVC e PVA/PVC.

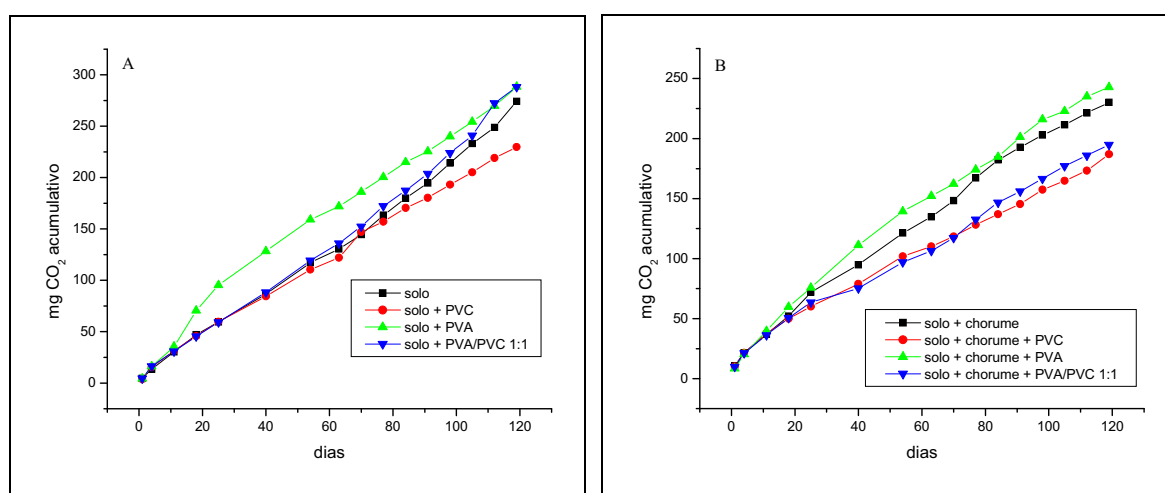


Figura 50. Produção acumulada de CO₂, devido a biodegradação dos filmes, durante 120 dias de incubação, A- filmes em solo e B- filmes em solo com chorume.

No 120º dia, verificou-se a grande evolução de CO₂ na blenda de PVA/PVC em solo, igualando-se com o homopolímero de PVA, mostrando a influência da biodegradação do PVA na composição da blenda de PVA/PVC perante os microrganismos do solo. O aumento na evolução de CO₂ na degradação da blenda é observado após 80 dias de tratamento, o que se deve a adaptação dos microrganismos do solo com os filmes de PVA. Esse aumento foi observado somente para a blenda, mostrando que a biodegradação está ocorrendo por causa do PVA, visto que filmes de PCL não apresentam a mesma evolução.

O tratamento microbiano em solo com chorume apresenta maior biodegradação para os filmes de PVA. Filmes de PVC e blenda PVA/PVC apresentam menor evolução que o solo com chorume, podendo o PVC homopolímero e na blenda PVA/PVC, estar inibindo a atividade microbiológica do solo e do chorume.

4.4.4. FTIR de filmes de PVA em DMF original

O espectro do filme de PVA está apresentado na parte 3, item 4.3.5.2.

O tratamento microbiano levou à degradação das amostras de PVA e da blenda, não sendo possível medidas de FTIR.

4.4.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC dos filmes de PVA e PVA/PVC originais estão apresentadas na figura 51.

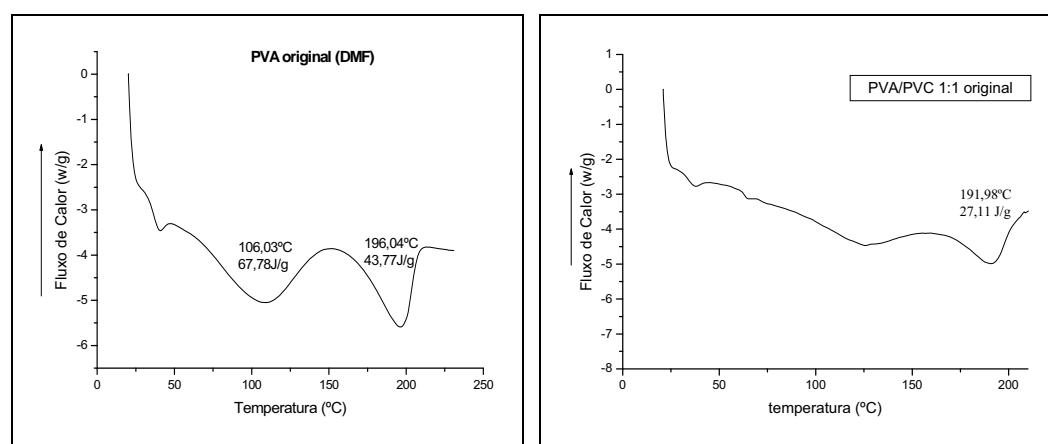


Figura 51. Curvas de DSC de filmes de: A-PVA original e B- PVA/PVC original

As curvas de DSC dos filmes de PVC originais e tratados estão apresentadas na parte 1, item 4.1.8.

O filme de PVA (Fig. 51-A) apresentou 2 picos de fusão, o 1º indica perda de água e o 2º fusão do PVA. No caso da blenda de PVA/PVC (Fig. 51-B) verificou-se que o 2º pico (192^oC) deslocou para uma temperatura menor, indicando diminuição da ordem cristalina do PVA na blenda.

A tabela 9 apresenta os parâmetros obtidos do DSC: temperatura de fusão e cristalinidade dos filmes de PVC, PVA e PVA/PVC.

Tabela 9: Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de PVC, PCL, PVC/PCL 1:1, PVA e PVA/PVC. T_f (°C)= temperatura de fusão, X_{DSC} =porcentagem de cristalinidade obtido por DSC.

Referência: PCL 100% cristalino, $\Delta H_f=136$ J/g (KESEL et al., 1999); PVA 100% cristalino $\Delta H_f=152$ J/g (KESEL et al., 1999).

Amostra	Tg °C	T _f °C	ΔH_f (J/g)	X _{DSC} (%)
PVC (o) (DMF)	60	-----	-----	-----
PVC em solo (s) (DMF)	69	-----	-----	-----
PVC em solo+chorume (s+ch) (DMF)	67	-----	-----	-----
PVA (o) (DMF)		106	68	44
		196	44	29
PVA (s) (DMF)		*	*	*
PVA (s+ch) (DMF)		*	*	*
PVA/PVC (o) (DMF)		192	27	36
PVA/PVC (s) (DMF)		*	*	*
PVA/PVC (s+ch) (DMF)		*	*	*

* Não foi possível analisar, pois os filmes sofreram decomposição no solo.

4.4.6. Análise termogravimétrica

Na figura 52 é apresentada a análise termogravimétrica do filme de PVA em DMF.

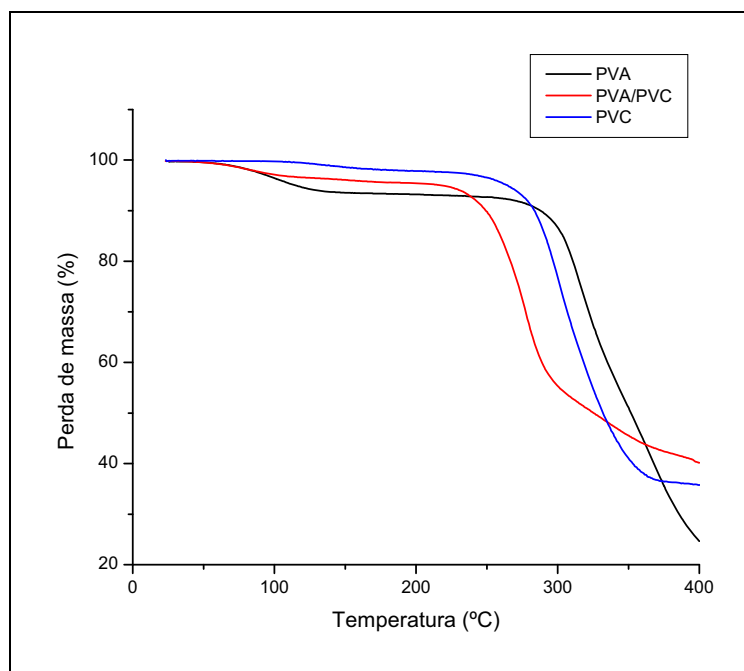


Figura 52. Curvas de TG de filmes de PVA original, da blenda PVA/PVC e do filme de PVC.

O filme de PVA apresentou 4 estágios de perda de massa. O início da perda de massa (7%) do PVA original (puro) ocorreu a 98°C, indicativo de perda de água. O 2º estágio ocorre em 316°C com 42% de perda de massa. O 3º estágio acontece a 368°C, com 31% de perda de massa e o último estágio ocorre a 450°C, com 17% de perda de massa. Com a adição de PVC na blenda, observou-se um decaimento na temperatura de início de perda de massa próximo a 84°C, indicando uma diminuição na estabilidade do PVC, tornando a blenda mais suscetível ao calor. O comportamento da curva também mudou, apresentando 3 estágios de perda de massa. As derivadas de TG estão apresentadas no apêndice 5B.

O PVC apresentou 2 estágios de perda de massa. Para o PVC puro, o início da perda de massa ocorre a 150°C, com a perda de 2%. No 2º estágio ocorre a maior perda de massa, 61%, a 300°C, indicando a possibilidade de vários mecanismos de degradação. Para o PVC tratado em solo, verificou-se 2 estágios bem definidos, com diminuição de temperatura de decomposição. O 1º estágio inicia a 132°C, com perda de

massa de 3,24%. O 2º estágio começa a 290°C, indicando a degradação térmica do PVC. Portanto o tratamento microbiano degradou o filme de PVC.

A blenda de PVA/PVC 1:1 apresentou 3 estágios de perda de massa. O início da perda de massa é em 83°C, com perda de 4%. O 2º estágio ocorre a 276°C, com 39% e o 3º estágio a 340°C com perda de 20% de massa. Houve deslocamento dos picos em relação ao PVC puro e PVA puro, indicando a influência de um componente sobre o outro, talvez até a existência de uma interação entre os polímeros.

As análises de TG mostraram que filmes de PVA apresentam maior estabilidade que filmes de PVC e blenda de PVA/PVC.

4.4.7. Medidas de ângulo de contato dos filmes tratado em coluna de solo.

Análises de ângulo de contato dos filmes de PVC estão apresentadas na tabela 10.

Tabela 10. Ângulo de Contato dos filmes de PVC e PVA/PVC.

Amostras (DMF)	Média	Desvio padrão
PVC original (o)	72°3	0,58
PVC solo (s)	49°5	0,7
PVC solo + chorume (s+ch)	44°5	0,7
PVA (o)	*	*
PVA (s)	*	*
PVA (s+ch)	*	*
PVA/PVC (o)	53°	0,58
PVA/PVC (s)	*	*
PVA/PVC (s+ch)	*	*

*Obs.: não foi possível medir devido à quebra do filme em pedaços minúsculos ou desaparecimento do filme.

Filmes de PVA e blendas de PVA/PVC não foram analisados, pois biodegradaram totalmente após os tratamentos microbianos.

Os filmes de PVC após os tratamentos em solo e em solo com chorume tornaram-se mais hidrofílicos, sugerindo a entrada de grupos C=O nas cadeias poliméricas, resultantes da ação enzimática dos microrganismos (MORIANA-TORRÓ et al., 2008; MARTINS-FRANCHETTI & MUNIZ, 2002).

Observou-se que a blenda original é mais hidrofílica que o filme de PVC original, o que facilita o ataque microbiano na matriz polimérica. Talvez a disposição de cadeias de PVA, na superfície do filme, seja mais propícia ao ataque microbiano.

4.4.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.4.8.1. MEV de filmes de PVC

Na microscopia do filme de PVC original (DMF) (Fig. 24-A) verificou-se uma superfície com domínios interligados, parecidos com estruturas de géis que indicam a saída do solvente (MARTINS-FRANCHETTI & MUNIZ, 2002). O filme de PVC (DMF) em solo (Fig. 24-B) apresentou furos e o filme de PVC em solo com chorume (Fig. 24-C) mostrou a presença de estruturas diferenciadas (apresentado no item 4.1.11.1).

4.4.8.2. MEV de filme de PVA

As fotomicrografias dos filmes de PVA e PVC originais são apresentadas na figura 53.

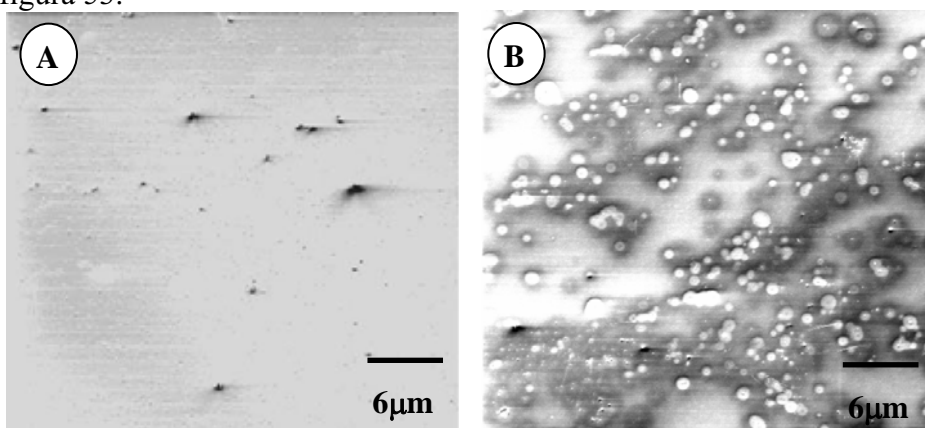


Figura 53. MEV de filmes de: A-PVA original e B- PVC original

O filme de PVA original (Fig. 53-A) apresentou uma superfície lisa, com domínios que podem indicar a saída do solvente e cristais não dissolvidos. A figura 53-B apresenta o filme de PVC original, com a presença de grandes domínios indicativos de géis cristalinos devido a saída do solvente (MARTINS-FRANCHETTI & MUNIZ, 2002).

4.4.8.3. MEV de filmes de PVA/PVC 1:1

A micrografia do filme de PVA/PVC original é apresentada na figura 54-A.

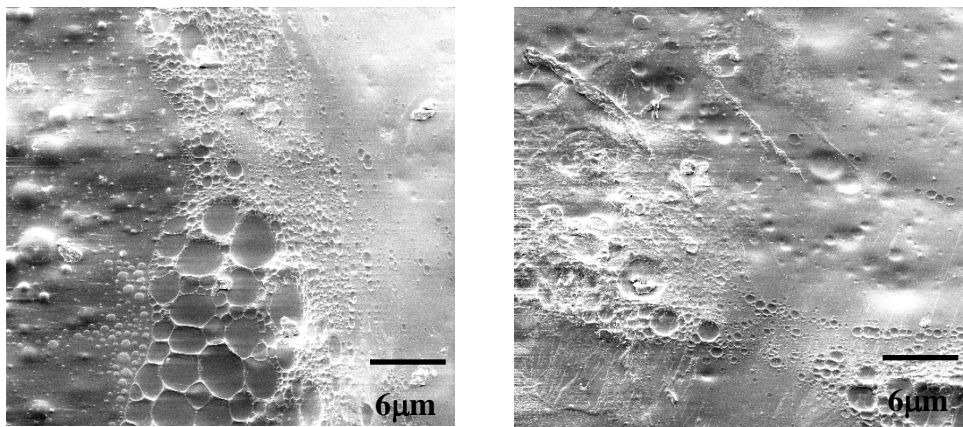


Figura 54. MEV de filmes de PVA/PVC 1:1 original

Obs.: O filme após tratamento microbiano não foi analisado, pois desapareceu no solo.

Observa-se a separação de fases e marcas que sugerem a saída do solvente da matriz polimérica.

O PVA favoreceu a biodegradação da blenda contendo PVC, pois alterou sua morfologia.

4.4.9. CONCLUSÕES PARCIAIS

O PVA favoreceu a biodegradação do PVC, na blenda. Por outro lado, houve diminuição da biodegradação do PVA na blenda, ou seja, na evolução de CO₂ em solo observou-se maior biodegradação para o filme de PVA, e menor biodegradação para o filme de PVC (homopolímeros). A respirometria da blenda é intermediária, o que sugere uma possível interação entre os grupos acetato do PVA e H-C-CL do PVC, Na análise termogravimétrica verifica-se diminuição da estabilidade do PVA quando presente na blenda, novamente indicando interação entre os dois polímeros.

5. CONCLUSÕES

No solo, os filmes sofreram biodegradação oxidativa. Com a adição de chorume, ocorreu uma erosão superficial e diminuição da biodegradação, devido à mudança no sistema microbiano.

A biodegradação em todos os filmes foi influenciada pela morfologia da matriz polimérica (principalmente cristalinidade).

O PVA favorece a biodegradação do PVC e o PVC inibe a degradação rápida do PVA. Efeito semelhante ocorre com PVC/PCL. O PCL favorece a biodegradação do PVC na blenda e o PVC inibe a rápida biodegradação do PCL.

A presença de grupos ésteres no PCL e no PVA é fundamental, neste caso, para a ação microbiana, isto é, hidrólise enzimática dos ésteres, semelhante a outros trabalhos da literatura (MARTINS-FRANCHETTI et al., 2008; CAMPOS et al, 2003; KARAL et al., 1997). A presença do PCL na blenda de PP/PCL possibilitou um aumento de cristalinidade do PP, que também indica um processo degradativo, tal como em CONTAT-RODRIGO et al (2001).

Dos métodos empregados neste estudo, o respirométrico foi o mais eficiente para acompanhar a biodegradabilidade dos diferentes polímeros e blendas, no decorrer do tempo.

As blendas de PVC/PCL e PP/PCL podem ser aplicadas em materiais plásticos como: embalagens de alimentos, de cosméticos e produtos agrícolas, que serão utilizados rapidamente e descartados no ambiente. Blendas como PVA/PVC e PVA/PCL poderiam ser aplicadas em filmes plásticos que não tenham contato com água, tais como as sacolas para supermercados, por exemplo, que terão curto prazo de vida.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOU-ZEID, D.-M.; MÜLLER, R.-J.; DECKWER, W.-D. Degradation of natural and synthetic polyester under anaerobic conditions. **J. Biotechnol.**, Amsterdam, v.86, p.113-126, 2001.
- ALBERTSSON, A.C.; KARLSSON, S. Macromolecular architecture for degradable polymers. **J. Mat. Sci. -Pure Appl.Chem.**, Oxford, p.1571-1579,1996.
- AMANN, R.I.; LUDWIG, W.; SCHLEIFER, K.H. Phylogenetic identification and in situ detection of individual microcells without cultivation. **Microbiological Reviews**, Washington, v.59, p.143-169, 1995.
- AMASS, W. AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current, developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyester, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polym. Intern.**, Essex, v. 47, p. 89-144, 1998.
- ANON, M.C. Curso Básico Intensivo de Plásticos (CBIP). **Jornal de Plásticos**, Niterói, 1997.
- ANTON-PRINET, C.; DUBOIS, J.; MUR, G.; GAY, M.; AUDOUIN, L.; VERDU, J. Photoageing of rigid PVC-II. Degradation thickness profiles. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.60, p. 275-281, 1998.
- ARCANA, I.M.; ALIO,L. Polyblends of poly(vinyl alcohol) and poly(ϵ -caprolactone) and their properties. AIP Conference Proc., v.989, p.263-267, 2008.
- ARKATKAR, A.; ARUTCHELVI, J.; BHADURI, S.; UPPARA, P.V.; DOBLE, M. Degradation of untreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia. Intern. Biodet. Biodeg., (2008), doi:10.1016/j.ibiod.2008.06.005.
- AUGUSTA, J.; MÜLLER, R.J.; WIDDECKE, H. A rapid evaluation plate-test for the biodegradability of plastics. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, Berlim, v. 39, p. 673-678, 1993.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração E Degradação De Poluentes Orgânicos Em Soluções Aquosas Através Do Processo Fotoeletroquímico, Quím. Nova, São Paulo, v.25, n.3, 2002.

- BHAT , N.V.;NATE, M.M.; KURUP, M.B.; BAMBOLE, V.A.; SABHARWAL, S..
Effect of γ -radiation on the structure and morphology of polyvinyl alcohol films.
Beam Interactions with materials & atoms, Amsterdam, v.243, n.1, p.134-142,
2006
- BHATT, R.; DISHMA, S.;PATEL, K.C.; TRIVEDI,U.PHA–rubber blends: Synthesis,
characterization and biodegradation. *Bioresource Technology* 99, p.4615–4620,
2008.
- BITTENCOURT, P.R.S.; PINEDA, E.A.G.; HECHENLEITNER, A.A.W. Kraft
lignin/PVA blends studies by thermal analysis and FTIR spectroscopy, **5th**
International symposium on natural polymers and composites, Águas de
Lindóia, setembro, 2004.
- CALIL, M.R.; GABOARDI C.G.F.; ROSA, D.S. Comparison of the biodegradation of
poly (ϵ -caprolactone), cellulose acetate and their blends by Sturm test and selected
cultured fungi. . **Polym. Testing**, Essex, v.25, p. 597-604, 2006.
- CAMPOS, A.; MARTINS-FRANCHETTI, S.M. Biotreatment effects in films and
blends of PVC/PCL previously treated with heat. **Braz. Arch. Biol.**
Technol.,Curitiba, v.48, n.2, p. 235-243, 2005.
- CAMPOS, A.; MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; AGNELLI, J.A.M.; Botransformation
of poly(ϵ -caprolactone) and poly(vinyl chloride) blend. **Braz. J. Microbiol.** v.34,
(Supl.1), p.111-113, 2003.
- CAMPOS, A.; MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; MARCONATO, J.C.; AGNELLI,
J.A.M.; MONTEIRO, M.R. Biodegradation of blend films in soil and soil with
chorume. I. PVC/PCL. **Res.J.Biotech.**, v.2, n.4, 2007.
- CANEVAROLO JR., S.V. Técnicas de Caracterização de Polímeros, Ed. Artliber, São
Paulo, 2004.
- CARLSSON, D. J.; KRZYMI, M. PLEIZIER, G.; WORSFOLD, D.J.; DAY, M.
Volatiles release from photodegradaing, pigmented PVC: kinetics changes. **Polym.**
Degrad. Stabil., Essex, v. 62, p. 413-419, 1998.
- CARR, J. H.; ANDERSON, R. L.; FAVERO, M.S. Comparison of chemical
dehydration and critical point drying for the stabilization and visualization of aging

- biofilm present on interior surfaces of PVC distribution pipe. **J. Appl. Bact.**, Londres, v. 80, p. 225-232, 1996.
- CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. “**Solos – Determinação biodegradação de resíduos – Método respirométrico de Bartha**”, São Paulo, L6.350, abril, 1990.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress polym. sci.**, Elmsford, v.23, n.7, 1998.
- CHEN, J.; ZHANG, Y.; DU, G.-C.; HUA, Z.-Z.; ZHU, Y. Biodegradation of polyvinyl alcohol by a mixed microbial culture. **Enzyme microb. technol.**, Nova York, v.40, p.1686-1691, 2007.
- CHEN, C.H.; WANG, F.Y.; MAO, C.F.; LIAO, W.T.; HSIEH, C.D. Studies of chitosan: II. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol)/gelatin ternary blend films. [Intern. J. Biol. Macrom.](#), v.43, n.1, p.37-42, 2008
- CHE TRI, P.; DASS, N.N.; SARMA, N.S. Conductivity studies of poly(vinyl alcohol)-iodine complex membrane. *Polymer Bulletin*, v.58, p.489-494, 2007.
- CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D’ANTONE, S.; SOLARO, R.; Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials, **Progress polym. sci.**, Elmsford, . 68, n.6, 963-1014, 2003.
- CHIU, F.C.; MIN, K. Miscibility, morphology and tensile properties of vinyl chloride polymer and poly(ϵ -caprolactone) blends. **Polymer Intern.**, v.49, n.2, p.223-234, 2000.
- CORTI, A.; SOLARO, R.; CHIELLINI, E. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) in selected mixed microbial culture and relevant culture filtrate. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.75, n. 3, p.447-458, 2002.
- CONEGLIAN, C.M.R.; SIVIERO, A.R.; POLETTI, E.C.C.; VENDEMIATI, J.A.S.; DRAGONI, G.S.; RIBEIRO, M.S.; ANGELIS, D.F.; FURLAN, L.T.; GONÇALVES, R.A. Avaliação da biodegradação no solo de resíduos gerados na refinaria de petróleo. **HOLOS Environment**, São Paulo, v.6, n.2, p.106, 2006.

- CONTAT-RODRIGO, L.; RIBES-GREUS, A.; DIAZ-CALLEJA, R. Characterization by thermal analysis of PP with enhanced biodegradability. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.82, n.9, p.2174-2184, 2001.
- DARWIS, D. et al. Enzymatic degradation of radiation crosslinked poly(ϵ -caprolactone). **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, p.259-265, 1998.
- DUFRANC, G.; DECHEN, S. C. F.; FREITAS, S. S.; CAMARGO, O. A. Atributos físicos, químicos e biológicos relacionados com a estabilidade de agregados de dois latossolos em plantio direto no Estado de São Paulo, **R. Bras. Ci. Solo**, v.28, p.505-517, 2004.
- EKENSTEIN, G.O.R.A.; DEURING, H.; BRINKE, G.T.; ELLIS, T.S. Blends of caprolactam/caprolactone copolymers and chlorinated polymers. **Polymer**, Londres, v.38, n. 12, p. 3025-3034, 1997.
- FADNIS, C.; ILLIGER, S.R.; RAO, K.P.; DEMMAPA, T. Miscibility studies of HPMC/PVA blends in water by viscosity, density, refractive index and ultrasonic velocity method. *Carboh. Polym.*, v.74, p.779-782, 2008.
- FERNANDES, D.M.; WINKLER HECHENLEITNER, A.A.; JOB, A.E.; RADOVANOCIC, E.; GÓMEZ PINEDA, E.A. Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.91, p.1192-1201, 2006.
- FINLEY, J.H. Spectrophotometric Determination of Polyvinyl Alcohol in Paper Coatings. **Anal. chem.**, Washington, v. 33, n.13, p.1925-1927, 1961.
- FLEMMING, H-C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.59, p.309-15, 1998.
- FRANÇA FILHO, A.T.; MESQUITA, A.J.; OLIVEIRA, J.P.; BUENO, C.P.; LOPES, J.H.; COUTO, M.V.; BORGES, N.M.F. Qualidade bacteriológica de meias-carcaças bovinas oriundas de matadouros frigoríficos de Estado de Goiás habilitados para exportação. *Ciência Animal Brasileira*, v.7, 315-325, 2006.
- GAN, Z.; YU, D.; ZHONG, Z.; LIANG, Q.; JING, X. Enzymatic degradation of poly(ϵ -caprolactona)/poly(DL-lactide) blends in phosphate buffer solution. **Polymer**, Essex, v.40, p. 2859-2862, 1999.

- GÓMEZ-ELVIRA, J.M.; TIEBLO, P.; ELVIRA, M.; MATISOVA-RYCHLA, L.; RYCHLY, J. Relaxations and thermal stability of low molecular weight predominantly isotactic metallocene and Ziegler-Natta polypropylene. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v. 85, p.873-882, 2004.
- GU, J.-D. Microbial deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. **Intern. Biodet. Biodegradat.**, Barking, v.52, n.2, p.69-91, 2003.
- GUMARGALIEVA, K. Z. et al. The influence of biodegradation on the loss of plasticiser from poly(vinyl chloride). . **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.63, p.111-112, 1999.
- HOLLANDE,S.; LAURENT, J.-L. Study of discolouring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.55, p.141-145, 1997.
- HYDER, M.N.; HUANG, R.Y.M.; CHEN, P. Correlation of physicochemical characteristics with pervaporation performance of poly (vinyl alcohol) membranes. **J. Membrane Sci.**, Amsterdam, v. 23, n° 1-2, 281-290, 2006.
- IKEJIMA, T.; CAO, A.;YOSHIE, N.; INOUE, Y. Surface composition and biodegradability of poly(3-hydroxybutiric acid)/poly(vinyl alcohol) blend films. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.62, p. 463-469, 1998.
- INAZAKI, T.H.; PIÃO, A.C.S.; BIDOIA, E.D. Treatment of Simulated Wastewater Containing n-phenyl-nisopropyl-p-phenylenediamine Using Electrolysis System with Ti/TiRuO₂ Electrodes. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. Vol.47, n. 6, p. 983-994, 2004, Curitiba, Brasil.
- JAYASEKARA, R.; HARDING, I.; BOWATER, I.; CHRISTIE, G.B.Y.; LONERGAN, G.T. Preparation, surface modification ad characterization of solution cast starch PVA blended films. **Polymer Testing**, Essex, v.23, p.17-27, 2004.
- KACZMAREK, H. Changes of polymer morphology caused by U.V. Irradiation: 1.Surface damage polymer, **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.37, p.189-94, 1996.
- KARAL, O.; HAMURCU, E.; BAYSAL, B.M. Blends of polycaprolactone – poly (dimethylsiloxane) – polycaprolactone triblock copolymer with poly (vinyl

- chloride): preparation and characterization, **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.38, p. 6071-6078, 1997.
- KATAOKA, A.P.A.G. **Biodegradação de resíduo oleoso de refinaria de petróleo por microrganismos isolados de “landfarming”**. Rio Claro, 2001. (Tese em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista. Orientadora: Prof^a Dra. Dejanira F. De Angelis.
- KESEL, C.; VANDER WAUVEN, C.; DAVID, C. Biodegradation of polycaprolactone and its blends with poly(vinyl alcohol) by micro-organisms from a compost of house-hold refuse. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v. 55, p. 107-113, 1999.
- KEROACK, D.; ZHAO, Y.; PRUD’HOMME, R.E. Molecular orientation in crystalline miscible blends. **Polymer**, Essex, v.40, p.243-251, 1998.
- KWEON, H.Y.; YOO, M.K.; PARK, I.K.; KIM, T.H.; LEE, H.S.; OH, J.-S.; AKAIKE, T.; CHO, C.-S. A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering. **Biomat.**, Berlin, v.24, p.801-808, 2003.
- LA MANTIA, F.P. Handbook of polymer degradation. In: POSPISIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.65, p.405-14, 1999.
- LEE, J-A.; KIM, M.-N. Isolation of new and potent poly (vinyl alcohol) – degrading strains and their degradation activity. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.81, p.303-308, 2003.
- LOCATELLI, C.I.; ENGLERT, G.E.; KWITKO, S. SIMONETTI, A.B. Aderência bacteriana in vitro a lentes intra-oculares de polimetilmetacrilato e de silicone. **Arq Bras Oftalmol.**, São Paulo, v.67, p.241-8, 2004.
- LOPES FILHO, L.; SILVA, W.T.L.; MILORI, D.M.B.P.; SIMÕES, M.L. Monitoramento químico e físico do processo de compostagem de diferentes resíduos orgânicos. **Circular técnica 29 – Embrapa**, São Carlos, nov. 2005.
- LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.E. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere*, 2008, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064

- MA, D.; ZHANG, J.; WANG, M.; MA, J.; LUO, X. The comparison of the ringed spherulite morphology of PCL blends with poly (vinyl chloride), poly (bisphenol A carbonate) and poly (hydroxyether of bisphenol A). **Macromol. Chem. Phys., Weinheim**, v.202, n. 7, p.961-966, 2001.
- MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; SILVA, E.R.; TROMBINI, R.C. Biotransformation of PVC films by liquid waste from landfill. **Arq. Inst. Biol.**, São Paulo, v.66, p.133-136, 1999.
- MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; MUNIZ, D.K. Interação entre filmes de PVC e choroque enriquecido com meio mineral. **Arq. Inst. Biol.**, São Paulo, v. 69, nº 3, 103-107, 2002.
- MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – Uma solução para diminuir a quantidade de resíduos plásticos. **Química Nova**, v.29, nº04, p.811-816, 2006.
- MARTINS-FRANCHETTI, S.M.; CAMPOS, A. EGERTON, T.A.; WHITE, J.R. Structural and morphological changes in Poly(caprolactone)/poly(vinyl chloride) blends caused by UV irradiation. **J.Mater. Sci.**, Norwell, 43, 1063-1069, 2008.
- MEJÍA, J.L.; KERGUÉLÉN, H.; GIL, A.; GAÑÁN, P. Evaluación de la Degradación Ambiental de Materiales Termoplásticos Empleados em Labores Agrícolas en el Cultivo de Banano en Colombia. **Polímeros – Ciência e Tecnologia**, São Carlos, nº 3, v. XVII, 2007.
- MOHAMMADI, A. & NASERNEJAD, B., Enzymatic degradation of anthracene by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* immobilized on sugarcane bagasse, **J. Hazard. Mater.**, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.03.132, 2008.
- MOORE, E. P. – Polypropylene Handbook” – Hanser Publishers, Munique, Viena, Nova York, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 1996.
- MORIANA-TORRÓ, R.; CONTAT-RODRIGO, L.; SANBONJA-BLASCO, L.; RIBES-GREUS, A. Thermal characterisation of photo-oxidized HDPE/Mater-Bi and LDPE/Mater-Bi blends buried in soil. **J. Appl. Polymer Sci.**, v 109, nº02, p. 1177-1188, 2008.

- MUYZER, G.; RAMSING, N.B. Molecular methods to study the organization of microbial communities. **Water sci. technol.**, Londres, v.32, p.1-9, 1995.
- NOGUCHI, H.; JODAI, H.; YAMAURA, K.; MATSUZAWA, S. Formation of poly(vinyl alcohol)-Iodine complex in aqueous solution: a SEM study of the freeze-dried substances. **Polym. Int.**, Londres, v.47, p.428-432, 1998.
- NUNES, L.R. Tecnologia do PVC, São Paulo, 2ª edição, ProEditores/Braskem, 2006, 448 p.
- OTAGURO, H.; ARTEL, B.; W.H.; PARRA, D.F. The behavior in the melt state of polypropylene (PP) in the presence of trifunctional monomers and their influence in PP morphology. **Polímeros**, v.14, n.2, p.99-104, 2004.
- PELCZAR JR., M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. Microbiologia – Conceitos e Aplicações, 2ª edição, v.1, Makron Books, São Paulo, 1996.
- PEZZIN, A.P.T.; ZAVAGLIA, C.A.C.; DUEK, E.R. Estudo da degradação *In Vitro* de blendas de poli(*p*-dioxanona)/poli(1-ácido láctico) (PPD/PLLA) preparadas por evaporação de solvente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n.4, p. 285-294, 2002
- POSPISIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.65, p.405-14, 1999.
- QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade II: fracionamento por cristalização isotérmica a partir do estado fundido. **Polímeros**, vol.15, no.4, p.281-288, 2005.
- RATNER, B.D.; LLACH-SCAMPAVA, D.; CASTNER, D.G. ESCA surface characterization of four IUPAC reference polymers. **Biomat.**, Berlin, v.2, n.14, p.148-152, 1993.
- RAJENDRAN, S.; SIVAKUMAR, M.; SUBADEVI, R. Investigations on the effect of various plasticizers in PVA-PMMA solid polymer blend electrolytes. **Mat. lett.**, Amsterdam, v.58, n.5, p.641-649, 2004.
- RENSAD, R.; KARLSSON, S.; ALBERTSSON, A.C. The influence of processing induced differences in molecular structure on the biological and non-biological

- degradation of poly(3-hydroxybutirate-co-3-hydroxyvalerate), P(3-HB-co-3-HV). **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.63, p.201-211, 1999.
- REICHARDT, K. A água em sistemas agrícolas, Ed. Manole Ltda, 1986.
- RIZARELLI, P.; PUGLISI, C.; MONTAUDO, G. Soil burial and enzymatic degradation in solution of aliphatic co-polyesters. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v.85, p.855-863, 2004.
- SAPONARO, S.; SEZENNA, E.; INNOCENTI, F.D.; MEZZANOTTE, V.; BONOMO, L. A screening model for fate and transport of biodegradable polyesters in soil. *J. Environm. Management*, 88, p.1078-1087, 2008.
- SCOTT, G. Green Polymers. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v. 68, n.1, p.1-7, 2000.
- SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* v.26, p.246–265, 2008.
- SILVA FILHO, N.L.; FREITAS, N.P.; TEIXEIRA, N.T.; TERRA, F.R.A.; MELO, E.C.N.; TOGNOCCHI, S. Chorume na adubação de plantas com potencial de utilização para estabilização em aterros sanitários. **Revista Ecosistema**, v.30, n°02, 2005.
- SOLARO, R.; CORTI, A.; CHIELLINI, E. A new respirometric test simulating soil burial conditions for the evaluation of polymer biodegradation. **J. Enviromen.**, Nova York, v.6, n.4, 1998.
- THOMANN, R.; KRESSLER, J.; RUDOLF, B.; MÚLHAUPT, R. Morphology and phase behaviour of blends of syndiotactic polypropilene: 2. Differential scanning calorimetry, light transmission measurements, and PVT measurements, **Polymer**, Londres, v. 37, n.13, p.2635-2640, 1996.
- TJONG, S.C.; XU, Y.; MENG, Y.Z. Compatibility and degradation of blends of poly (caprolactone) poly (ethylene glycol) block copolymer and polypropylene, **Polymer**, Londres, v.40, p. 3703-3710, 1999.
- TOKIWA, Y.; KAWABATA, G.; JARERAT, A. A modified method for isolating poly(vinyl alcohol) degrading bacteria and study of their degradation patterns. **Biotechnol. lett.**, Dordrecht, v.23, p.1937-1941, 2001.

- TORSVIK, V.; GOKSOYR, J.; DAAE, F.L. High diversity in DNA of soil bacteria. **Applied Environmental Microbiology**, Berlin, v.56, p.78-787, 1990.
- TSUJI, H. Autocatalytic hydrolysis of amorphous ϵ -made polylactides: effects of L-lactide content, tacticity and enatiomeric polymer blending, **Polymer**, Londres, v. 43, p.1789-1796, 2002.
- TSUJI H.; IKARASHI, K. In vitro hydrolysis of poly(L-lactide) crystalline residues as extended-chain crystallites. Part I: long-term hydrolysis in phosphate-buffered solution at 37°C **Biomaterials**, v.25, n.2, p.5449-5455, 2004.
- TSUJI, H.; SUZUYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters. 1. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.76, p. 347-365, 2002.
- VALLÉS-LLUCH, A.; CONTAT-RODRIGO, L.; RIBES-GREUS, A. Degradation studies of LDPE-Mater-Bi blends annealed and aged in soil, **J.Appl.Polym. Sci.**, v.86, p.405-413, 2002.
- VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos. Instituto Agrônomo, 2001, 285p.
- VANIN, M.; SANTANA, C.C.; TORRIANI, I.L.; PRIVELIC, T.; DUEK, E.A.R. Estudo da degradação “in vitro” de blendas de poli(β -hidroxibutirato) (PHB)/poli(ácido láctico) (PLLA) na forma de filmes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.14, n.3, p.187-193, 2004.
- XU, X.; GUO, S. A study on morphological structure of low molecular weight PVC prepared by vibromilling degradation. **Polymer**, Londres, v. 4, n. 34, p.621-632, 1995.
- WU, C.; GAN, Z. A novel method of studying polymer biodegradation. **Polymer**, Londres, v.39, p.4429-4431, 1998.
- ZENI, M.; RIVEROS, R.; RASERA, K. Avaliação da biodegradação de filmes de PVA por fungos e bactéria. **27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Salvador, 2004.
- ZHANG, K.; XU, Y.; HUA, X.; HAN, H.; WANG, J.; WANG, J.; LIU, Y.; LIU, Z. An intensified degradation of phenanthrene with macroporous alginate-lignin beads

immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. **Biochem. Engin.J.**, v.41, p.251-257, 2008.

ZHAO, Q.; TAO, J.; YAM, R.C.M.; MOK, A.C.K.; LI, R.K.Y.; SONG, C. Biodegradation behavior of polycaprolactone/rice husk ecomposites in simulated soil medium. *Polym.Degrad.Stabil.*, v.93 p.1571–1576, 2008.

ZUCHOWSKA, D.; HIAVATÁ, D.; STELLER, R.; ADAMIAK, W.; MEISSNER, W. Physical structure of polyolefin-starch blends after ageing. **Polym. Degrad. Stabil.**, Essex, v. 64, n.2, p.339-346, 1999.

7. APÊNDICE 1 - FTIR

Tabela 1.1- Normalização dos espectros FTIR do PCL original, tratado em solo e solo com chorume ($I_0 = 2864 \text{ cm}^{-1}$)

cm^{-1}	original	Solo 30 dias	Solo 60 dias	Solo+chorume 30 dias	Solo + chorume 60 dias
2940	2,5	1,0	1,0	1,03	1,02
2864	1,0	1,0	1,0	1,2	1,0
1725	1,9	1,04	1,1	1,2	1,1
1469	0,7	0,9	0,9	1,2	1,1
1420	0,8	1,4	0,9	1,2	1,1
1366	1,4	1,4	0,9	1,2	1,1
1295	1,6	1,4	1,0	1,2	1,1
1242	2,0	1,4	1,1	1,2	1,1
1179	2,0	1,4	1,1	1,2	1,1
1107	0,8	1,4	1,1	1,2	1,1
1064	0,6	1,2	0,9	1,2	1,06
1046	1,1	1,4	1,0	1,2	1,1
961	1,2	1,4	0,9	1,2	1,1
936	0,2	0,8	0,5	0,8	0,8
730	0,4	1,2	0,7	1,1	1,1

Tabela 1.2- Normalização dos espectros FTIR do PP tratado em solo ($I_0 = 2720 \text{ cm}^{-1}$) (GOMEZ-ELVIRA et al., 2004)

cm^{-1}	original	Solo
2890	12,0	6,6
2836	10,8	6,24
2720	1,0	1,0
1447	8,3	6,8
1371	12,0	6,8
1358	2,5	2,4
1302	0,7	0,8
1167	2,1	2,1
996	1,9	1,9
967	2,1	2,2
900	0,7	0,7
839	1,6	1,6

Tabela 1.3- Normalização dos espectros FTIR do PP tratado em solo + chorume ($I_0 = 2720 \text{ cm}^{-1}$) (GOMEZ-ELVIRA et al., 2004).

cm^{-1}	original	Solo + chorume
2890	12,4	10,2
2836	8,6	9,3
2720	1,0	1,0
1447	8,6	8,6
1371	11,5	9,6
1358	2,5	2,5
1167	2,1	2,2
996	2,0	2,0
967	2,2	2,2
839	1,7	1,6

Tabela 1.4- Normalização dos espectros FTIR da blenda PP/PCL tratado em solo ($I_0 = 2720 \text{ cm}^{-1}$).

cm^{-1}	original	Solo
2890	12	8,75
2867	10,7	7,0
2840	1,0	1,0
1722	-----	2,6
1457	8,4	5,7
1375	12,0	6,1
1193	-----	2,1
1164	2,1	3,0
995	2,0	2,0
973	2,1	2,0

Tabela 1.5- Normalização dos espectros FTIR da blenda PP/PCL tratado em solo com chorume ($I_0 = 2720 \text{ cm}^{-1}$).

cm^{-1}	origina l	Solo + chorume
2890	12,3	13,9
2867	11,2	12,1
2840	10,6	11,4
1722	-----	2,6
1457	8,7	7,0
1375	12,4	10,0
1357	2,6	2,7
1193	-----	2,0
1164	2,2	3,1
1100	0,3	1,0
1045	0,2	1,1
995	2,0	1,9
973	2,2	2,1

Tabela 1.6- Normalização dos espectros dos filmes de PVC original, tratado em solo e solo com chorume (Banda padrão interna 1252 cm^{-1}).

cm^{-1}	<i>PVC original</i>	<i>PVC solo</i>	<i>PVC solo + chorume</i>
1502	0,27	0,3	0,37
1433	0,77	0,77	0,8
1385	0,64	0,53	0,57
1333	0,6	0,62	0,68
1252	0,00	0,00	0,00
1198	0,37	0,41	0,49
1090	0,69	0,61	0,64
960	0,56	0,58	0,65
692	0,46	0,50	0,57
637	0,66	0,68	0,73
612	0,67	0,69	0,72

Tabela 1.7- Deslocamento e desaparecimento de bandas da blenda PVC/PCL 1:1 tratado em solo.

<i>PVC/PCL original</i>	<i>PVC/PCL solo</i>
1460 cm ⁻¹	1470 cm ⁻¹
1424 cm ⁻¹	1419 cm ⁻¹
1354 cm ⁻¹	1367 cm ⁻¹
1260 cm ⁻¹	1244 cm ⁻¹
1099 cm ⁻¹	1107 cm ⁻¹

Tabela 1.8- Deslocamento e desaparecimento de bandas da blenda PVC/PCL 1:1 tratado em solo com chorume.

<i>PVC/PCL original</i>	<i>PVC/PCL solo + chorume</i>
1712 cm ⁻¹	1673 cm ⁻¹
1461 cm ⁻¹	-----
1390 cm ⁻¹	1384 cm ⁻¹
1327 cm ⁻¹	1331 cm ⁻¹
1066 cm ⁻¹	-----
1042 cm ⁻¹	-----
734 cm ⁻¹	-----

Apêndice 2: Termogravimetria (TG)

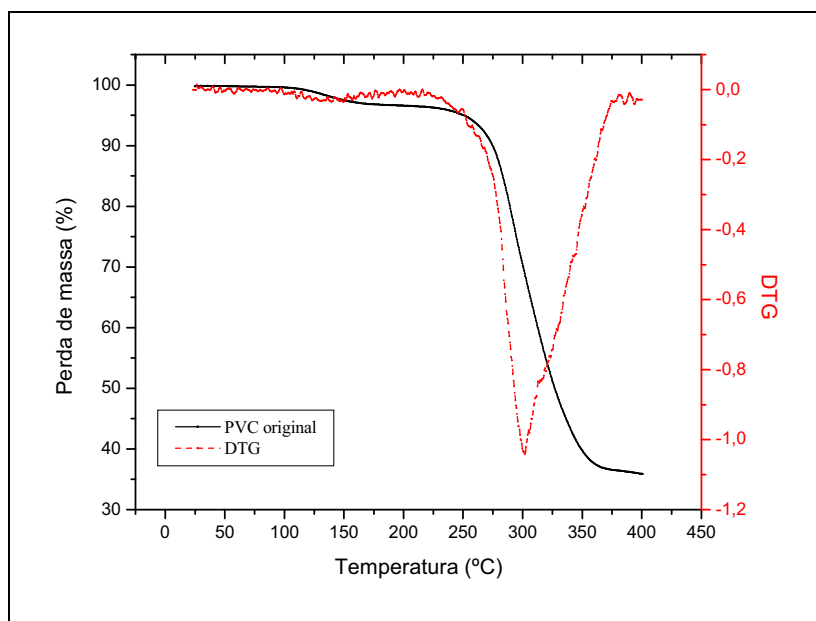


Figura 2.1- Curva TG e DTG do filme de PVC/PCL 1:1 original.

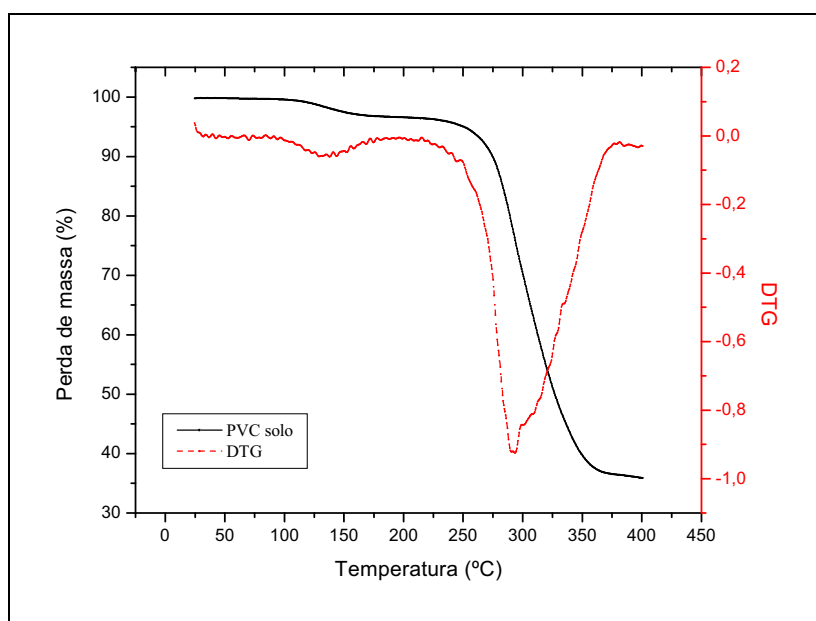


Figura 2.2- Curva TG e DTG do filme de PVC tratado em solo.

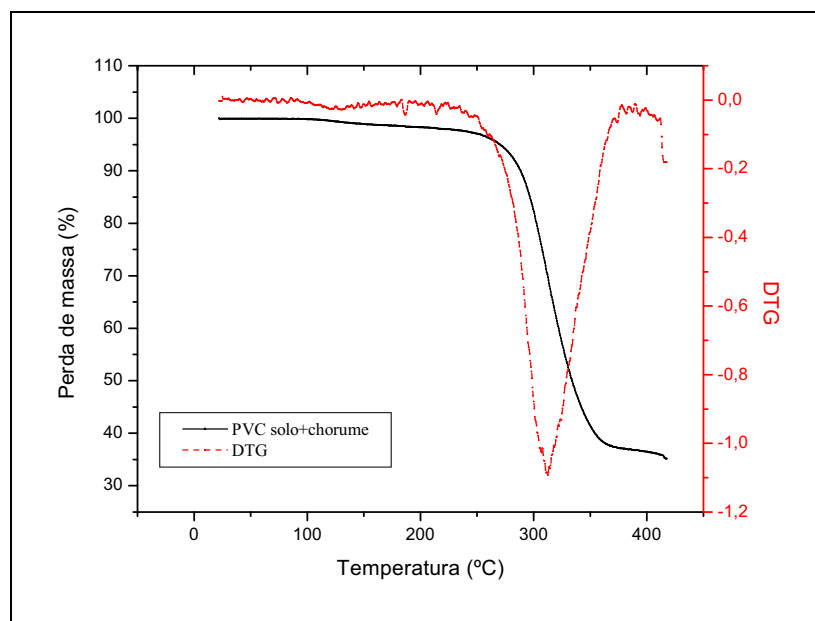


Figura 2.3- Curva TG e DTG do filme de PVC tratado em solo com chorumbe.

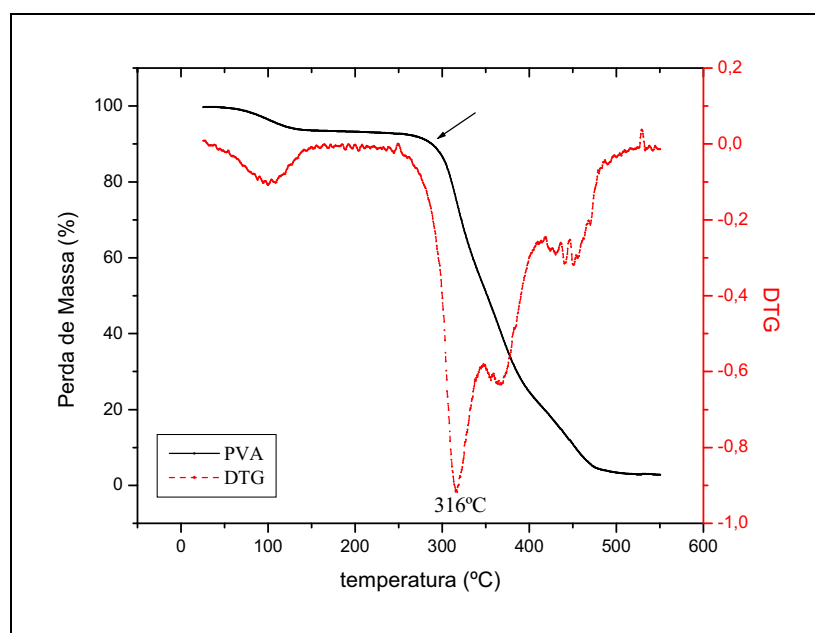


Figura 2.4- Curva TG e DTG do filme de PVA original.

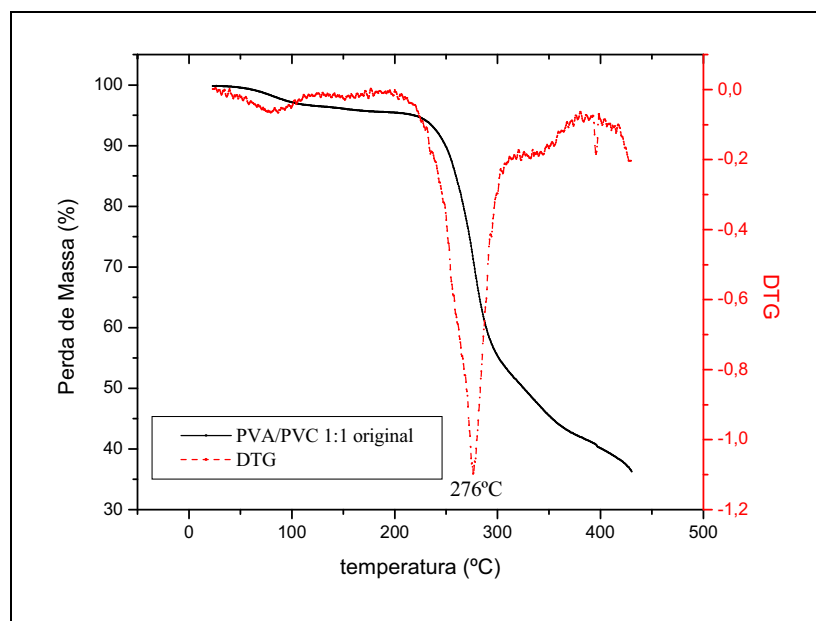


Figura 2.5- Curva TG e DTG do filme de PVA/PVC 1:1 original.

Apêndice 3 – Teste de Inibição

Fotos representativas de polímeros em pó e em filme, originais e após 7 dias de inoculação com *Phanerochaete chrysosporium*, a 28°C.

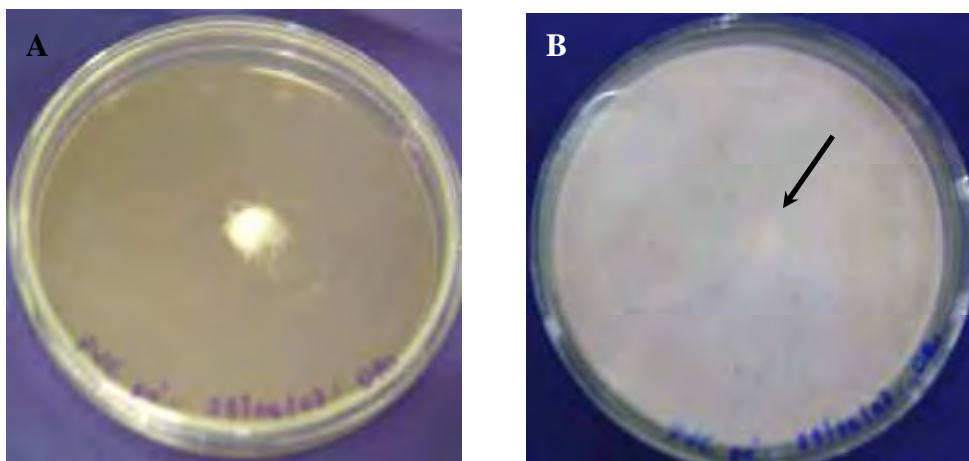


Figura 3.1. Teste de inibição: A-PVC (pó) original, no dia da inoculação e B-PVC com *Phanerochaete chrysosporium*, após 7 dias.

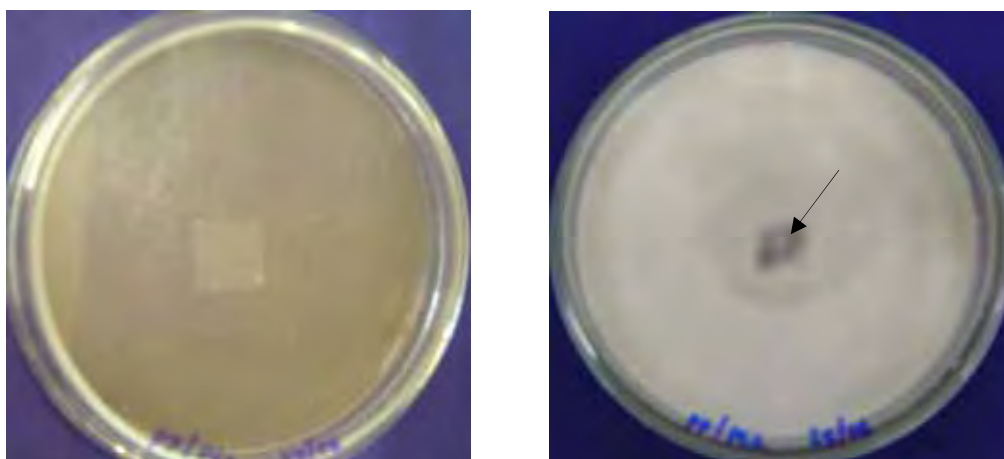


Figura 3.2. Teste de inibição: A-PP/PCL (filme-fusão) original, no dia da inoculação e B-PP/PCL com *Phanerochaete chrysosporium*, após 7 dias.