



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

ALINE ABREU NEVES  
CAMILA DE FREITAS PIRES

**BIODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS  
POR FUNGOS FILAMENTOSOS**

**Presidente Prudente / SP**

**2011**

ALINE ABREU NEVES  
CAMILA DE FREITAS PIRES

**BIODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS  
POR FUNGOS FILAMENTOSOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como parte dos pré-requisitos para a obtenção do  
título de Bacharel em Engenharia Ambiental à Universidade  
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Flora Dalberto Vasconcelos

**Presidente Prudente / SP**

**2011**

Neves, Aline Abreu.

N Biodegradação de materiais poliméricos por fungos filamentosos / Aline  
422b Abreu Neves, Camila de Freitas Pires. - Presidente Prudente : [s.n], 2011  
87 f. : il.

Orientador: Ana Flora Dalberto Vasconcelos

Trabalho de conclusão (bacharelado – Engenharia Ambiental) -  
Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia

Inclui bibliografia

1. Materiais poliméricos. 2. Biodegradação. 3. Fungos Filamentosos. I.  
Vasconcelos, Ana Flora Dalberto. II. Pires, Camila de Freitas. III.  
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia. IV.  
Biodegradação de materiais poliméricos por fungos filamentosos.

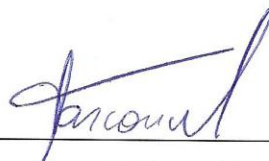
TERMO DE APROVAÇÃO

II

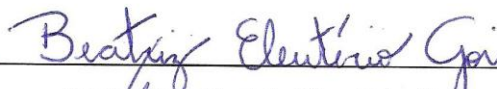
ALINE ABREU NEVES e CAMILA DE FREITAS PIRES

**"BIODEGRADAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS POR FUNGOS  
FILAMENTOSOS"**

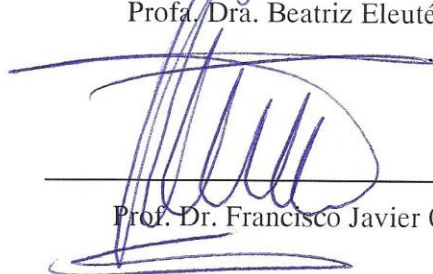
Trabalho de graduação aprovado como um dos requisitos parciais para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Faculdade de Ciências e Tecnologia, *campus* de Presidente Prudente – SP, pela seguinte banca examinadora:



\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Ana Flora Dalberto Vasconcelos (Orientadora)



\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Beatriz Eleutério Gori



\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Francisco Javier Cuba Teran

Presidente Prudente, 02 de dezembro de 2011.

*Dedicamos este trabalho a toda nossa família e amigos, que sempre nos apoiaram ao longo dessa etapa de nossas vidas. As palavras de carinho nos incentivaram e suas broncas nos fizeram crescer. À todos vocês o nosso **MUITO OBRIGADA!***

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos acima de tudo a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Aos nossos pais, que nos incentivaram em todos os momentos, nos ensinando que, por mais que a vida não caminhe do jeito que gostaríamos, com determinação e persistência sempre é possível chegar lá. O amor incondicional e a dedicação, prestadas a nós foram “combustíveis” para que nunca deixássemos de lutar. Portanto, mais essa vitória conquistada em nossas vidas é por vocês e para vocês.

À nossa orientadora Prof. Dra. Ana Flora Dalberto Vasconcelos, por todo conhecimento transmitido e pela constante atenção prestada. Muito obrigada pelas inúmeras vezes em que leu este trabalho e por sempre estar à disposição para atender e sanar nossas dúvidas e, principalmente, por nos ter dado a chance de realizar esse trabalho sob sua orientação.

Aos nossos namorados, que sempre foram nosso refúgio e porto seguro. A vocês, o nosso pedido desculpas, pois, tiveram que lidar com nossos inúmeros “momentos de histeria”. Todo amor e paciência que tiveram nos ajudaram a conquistar essa etapa tão importante em nossas vidas. Por isso: nosso agradecimento, nossas desculpas e... nosso amor.

E por último, porém, não menos importante, gostaríamos de agradecer aos leais amigos que nos ajudaram direta ou indiretamente. Àqueles que deixamos quando viemos cumprir essa fase de nossas vidas, obrigada por não nos esquecer e por sempre se fazerem presentes mesmo ausentes. Vocês nos ensinaram que não importa o quão longe possamos estar, se o sentimento for verdadeiro (e sabemos que é), a amizade sempre continuará. Já aos amigos que fizemos aqui, queríamos dizer muito obrigada por se tornarem nossa família. Tudo que vivemos aqui, só foi tão especial porque contou com a presença de vocês. Obrigada pela amizade, pelo carinho e por nos deixar fazer parte da vida de vocês. A etapa da faculdade acaba aqui, mas a amizade e o sentimento construído serão pra sempre.

*"Enquanto eu tiver perguntas e  
não houver respostas,  
continuarei a escrever"*  
*(Clarisse Lispector)*

## RESUMO

A utilização de materiais poliméricos vem crescendo potencialmente nos últimos anos devido à suas características de alta durabilidade, atoxicidade, versatilidade à moldagem e resistência no ambiente. Porém, ao passo que essas características representam grandes vantagens à vários setores da indústria, acarretam em um dos mais sérios problemas ambientais da sociedade contemporânea: o crescente acúmulo desses materiais, decorrente, principalmente, da disposição inadequada de seus resíduos. Entretanto, no sentido de minimizar esse problema surgem algumas técnicas mitigadoras, dentre as quais o uso de polímeros biodegradáveis vem ganhando destaque. Tais materiais, por sofrerem mais facilmente ação de micro-organismos, degradam mais rapidamente, se integrando a natureza. Além disso, pelo fato da biodegradação ser um processo natural, ocorrendo pela atuação de micro-organismos presentes no próprio meio, é considerada a alternativa mais “limpa” encontrada, até hoje, para a reincorporação dos componentes plásticos à natureza. Dentre os micro-organismos capazes de realizar o processo de biodegradação se encontram os fungos filamentosos. Esses micro-organismos possuem várias vantagens com relação aos demais, sendo a principal a capacidade de produzir uma ampla variedade de enzimas capazes de degradar diferentes materiais. Nesse contexto, foi possível constatar a importância desse processo como agente de preservação do meio, sugerir o uso de blendas para minimizar os problemas de custo e flexibilidade dos materiais poliméricos biodegradáveis, bem como constatar a escassez de estudos relacionados a esse tema atualmente.

Palavras-chave: materiais poliméricos. polímeros biodegradáveis. biodegradação. fungos filamentosos.



## ABSTRACT

The use of polymeric materials has grown in recent years due to its high durability features, atoxicity, shaping versatility and environment resistance. However, while these features represent good advantages to several industry sectors, it results in one of the most serious environmental problems of contemporary society: the rising accumulation of these material, mainly due to the inadequate disposal of waste. Meanwhile, in order to minimize this problem, some mitigation techniques comes up (arises), among which the use of biodegradable polymers has been gaining attention. Because of their easily action of microorganisms, such material degrade more rapidly, becoming integrated to nature. Furthermore, due to the fact of biodegradation is a natural process, occurring through the action if micro-organisms in the environment itself, it is considered the “cleaner” alternative found so far to plastic components reincorporation in the nature. Among the micro-organisms capable of biodegradation process are the filamentous fungi. These micro-organisms have many advantages over the others, the major one being the capacity to produce a range of enzymes capable of degrading different materials. In this context, the present review made it possible to see the importance of this process as an agent of environmental preservation, suggest the use of blends to minimize the problems of cost and flexibility of biodegradable polymeric materials, as well as noting the lack of studies related to this subject nowadays.

Keywords: polymeric materials. biodegradable polymers. biodegradation. filamentous fungi.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma relacionando algumas classificações de polímeros.....	22
Figura 2 – Polímeros do amido: (A) segmento de amilose; (B) estrutura da amilopectina, com um ponto de ramificação; (C) disposição das moléculas de amilose e amilopectina no grão de amido. Adaptado de LEHNINGER; NELSON; COX, 2002.....	23
Figura 3 – Cadeia de poliéster. Adaptado de BATISTA, 2004.....	25
Figura 4 – Esquema de polímero a) isotático; b) sindiotático; c) atático. Adaptado de NOGUEIRA; SILVA; SILVA, 2000.....	27
Figura 5 – Exemplo de polímero de condensação (Polietileno). Retirado de SPERLING, 2006.....	28
Figura 6 – Origem dos polímeros biodegradáveis. Retirado de AVEROUS; BOQUILO, 2004 apud SILVA, 2011a.....	33
Figura 7 – Micrografia eletrônica de transmissão de corte fino de células de <i>R. eutropha</i> . contendo grande quantidade de PHA. Retirado de SUDESH; DOI, 2000 apud GONÇALVES, 2009.....	36
Figura 8 – Estrutura química de biopolímeros sintéticos: a) poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), b) poli(ácido lático) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA) e d) poli(ácido glicólico-lático) (PGLA). Retirado de FRANCHETTI; MARCONATO, 2006.....	39
Figura 9 – Materiais produzidos à base de PVC: a) espumas; b) forro de teto; c) tubos flexíveis; d) canos.....	40
Figura 10 – Esquema do mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxo-bio. Retirado de DE PAOLI, 2009.....	41
Figura 11 – Exemplos de sacolas plásticas oxibiodegradáveis.....	41
Figura 12 – Esquema representativo do Ciclo Biogeoquímico do Carbono. Retirado de MADIGAN et al., 2010.....	43
Figura 13 – Exemplo de um polímero degradado, com efeito “cristal”. Filme do homopolímero PHB-V (Poli(hidroxibutirato-co-valerato)) original (foto A) e após 15 dias de tratamento	

microbiano em coluna de solo (foto B). Retirado de GONÇALVES, 2009.....	46
Figura 14 – Vias de degradação de polímeros por micro-organismos. Adaptado de PREMRAJ; DOBLE, 2004.....	47
Figura 15 – Mecanismo da hidrólise enzimática de um éster, produzindo como produtos finais ácido graxo e álcool. Retirado de SILVA, 2011b.....	48
Figura 16 – Teste de Sturm, sistema composto por um compressor de ar, um reator e dois recipientes coletores de CO <sub>2</sub> , um colocado antes e outro após o reator, todos conectados com mangueiras. Retirado de COELHO et al., 2008.....	54
Figura 17 – Micrografia (MEV – 400X) de filme de PCL biotratado por <i>Aspergillus fumigatus</i> e <i>Phanerochaete chrysosporium</i> . Visualizam-se crateras esparsas na superfície do filme, com o aparecimento de bolhas oriundo da biodegradação. Retirado de CAMPOS, 2004.....	55
Figura 18 – Morango contaminado com o fungo <i>Rhizopus</i> . Retirado de JAMES; O'DONNELL, 2007.....	57
Figura 19 – Principais atividades benéficas proporcionadas pelos fungos. Retirado de PUTZKE, 2002 apud OLIVEIRA et al., 2008.....	58
Figura 20 – Exemplos de Basidiomicetos: A) <i>Agaricus bisporus</i> – champignons; B) Orelhas-de-pau; C) <i>Puccinia porri</i> – ferrugem de plantas; D) <i>Amanita muscaria</i> – cogumelo.....	61
Figura 21 – MEV das blendas de PVC/PCL em 3:1. A) original (4000X); B) biotratado por <i>Aspergillus fumigatus</i> (400X); C) biotratado por <i>Aspergillus fumigatus/Phanerochaete chrysosporium</i> (2000X). Retirado de Campos, 2004.....	65
Figura 22 – Micrografias ópticas de filmes de PCL: (A, C e E) original (sem tratamento) e (B, D, F) depois de sofrerem biodegradação pelo consórcio de fungos filamentosos, após biotratamento de 20 dias. (B) formação de poros, (D) adesão de hifas e (F) pigmentos. As setas indicam estruturas fúngicas aderidas à superfície. Aumento de 20x. Retirado de VIVI, 2011.....	66

Figura 23 – Micrografias de MEV do crescimento dos fungos sobre a superfície do PEBD, onde mostra as hifas do *A. niger* aderidas ao material nos diferentes meios de incubação, a) com etanol; b) sem etanol. Retirado de VOLKE-SEPÚLVEDA et al., 2001.....69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Primeira ocorrência e primeira produção industrial de alguns polímeros.....	20
Tabela 2 – Utilização de polímeros no Brasil.....	21
Tabela 3 – Classificação de polímeros quanto à forma molecular fixada pelas ligações.....	24
Tabela 4 – Copolímeros formados por dois tipos de meros.....	26
Tabela 5 – Exemplos de polímeros de adição.....	28
Tabela 6 – Exemplos de polímeros de condensação.....	29
Tabela 7 – Principais famílias de bioplásticos.....	32
Tabela 8 – Polímeros biodegradáveis naturais.....	37
Tabela 9 – Espécies de fungos degradadores de polímeros.....	51
Tabela 10 – Espécies de bactérias degradadoras de polímeros.....	52
Tabela 11 – Propriedades biológicas de <i>Phanerochaete chrysosporium</i> .....	62
Tabela 12 – Mudanças detectadas por MEV em filamentos de copoliéster.....	64

## LISTA DE SIGLAS

**ATP** – Adenosina Trifosfato

**DDT** – Dicloro-Difenil-Tricloroetano

**DSC** – Calorimetria Diferencial de Varredura

**FTIR** – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

**GPC** – Cromatografia de Permeação em Gel

**HPA** – Hidrocarboneto poli aromático

**ICI** – Imperial Chemical Industries

**LiP** – Lignina peroxidase

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**PA** – Poliamida

**PAA** – Poliésteres Alifáticos Aromáticos

**PBAT** – Co-poliéster aromático

**PBS** – Poli (butileno succinato)

**PBSA** – Co-poliéster alifático

**PBT** – Poli (butileno tereftalato)

**PC** – Policarbonato

**PCL** – Poli( $\epsilon$ -caprolactona)

**PE** – Polietileno

**PEA** – Poliéster amida

**PEBD/LDPE** – Polietileno de baixa densidade

**PET** – Poli(tereftalato de etileno)

**PGA** – Poli(ácido glicólico)

**PGLA** – Poli(ácido glicólico-ácido lático)

**pH** – Potencial Hidrogeniônico

**PHA** – Polihidroxialcanoato

**PHB** – Poli(hidroxi butirato)

**PHB-V** – Poli(hidroxi-butirato-co-valerato)

**PHV** – Poli(hidroxi valerato)

**PLA** – Poli(ácido lático) ou Polilactato ou Ácido polilático

**PLGA** – Poli(ácido glicólico-lático)  
**PMMA** – Poli(metacrilato de metila)  
**PP** – Polipropileno  
**PS** – Poliestireno  
**PTFE** – Poli(tetraflúor-etileno)  
**PTT** – Poli(tereftalato de trimetileno)  
**PU/PUR** – Poliuretana/Elastômero de poliuretano  
**PVA** – Poli(acetato de vinila)  
**PVC** – Poli(cloreto de vinila)  
**PVC-f** – Poli(cloreto de vinila) flexível  
**UV** – Ultra-violeta

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Geral.....	19
2.2. Específicos.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Polímeros.....	19
3.1.1. Histórico e Definição.....	19
3.1.2. Classificação de Polímeros.....	22
3.1.3. Desvantagens do Uso dos Polímeros.....	30
3.1.4. Polímeros Biodegradáveis.....	31
3.1.4.1. Polímeros Biodegradáveis Naturais.....	33
3.1.4.2. Polímeros Biodegradáveis Sintéticos.....	38
3.1.4.3. Polímeros Biodegradáveis Modificados.....	39
3.2. Biodegradação Microbiana.....	42
3.2.1. Importância.....	42
3.2.2. Biodegradação de polímeros.....	44
3.2.3. Características que afetam a biodegradabilidade dos polímeros.....	49
3.2.4. Micro-organismos biodegradadores.....	51
3.2.5. Avaliação da Biodegradação.....	52
3.2.6. Vantagens e Desvantagens da Biodegradação de Polímeros.....	55
3.3. Fungos: aspectos gerais.....	56
3.3.1. Fungos Utilizados em Processos de Biodegradação.....	61
3.3.2. Vantagens e Desvantagens da Biodegradação por Fungos Filamentosos.....	72
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75



## 1. INTRODUÇÃO

O uso de materiais poliméricos, como os plásticos, tem aumentado significativamente nas últimas décadas, tendo em 1940 o seu início, quando a indústria de embalagens empregou largamente os polímeros sintéticos como matéria prima (CAMPOS, 2004). Por essa razão, a geração de resíduos plásticos também aumentou muito, e hoje em dia representam 20% do volume total de resíduos em lixões municipais. Por apresentarem alta durabilidade, atoxicidade, versatilidade à moldagem e resistência no ambiente, os polímeros sintéticos são os materiais mais utilizados para a produção de embalagens e todo o tipo de produtos de bens duráveis (FARIA; FRANCHETTI, 2010). Os polímeros mais utilizados no mercado são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(cloreto de vinila) (PVC) (CAMPOS, 2004). Entretanto, apesar do benefício econômico que o uso desse material representa, seu descarte incorreto, aliado à sua persistência no meio ambiente, se tornou um grande problema na sociedade atual (ROSA; FRANCO; CALIL, 2001).

Dessa maneira, para reduzir a problemática do acúmulo de resíduos plásticos, são propostas algumas alternativas, como: reciclagem do material, redução no consumo, incineração, aterramento, fotodegradação e biodegradação (DE PAOLI, 2008; FARIA; FRANCHETTI, 2010). A substituição dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis também é uma opção viável para determinadas atividades, e constitui um meio de garantir a degradação de parte dos resíduos produzidos. Polímeros biodegradáveis, ao contrário dos sintéticos derivados do petróleo, sofrem biodegradação com relativa facilidade, se integrando totalmente à natureza. No entanto, limitações mecânicas, dificuldades de processamento e alto custo, restringem seu uso. (ROSA, PENTEADO, CALIL, 2000)

Segundo Campos (2004), a biodegradação ou biodeterioração dos polímeros sintéticos é considerada um tratamento biológico longo, pois leva muito tempo para ser decomposto. Para materiais biodegradáveis, esta técnica é viável e trata-se de um processo interfacial na superfície polimérica, dependendo de fatores como hidrofobicidade, umidade e nutrientes. Na biodegradação os micro-organismos atacam a superfície e colonizam-na em forma de biofilmes, podendo alterar a rugosidade da superfície, levando ao aparecimento de furos e crateras, fragmentação e alteração de cor. Os biofilmes microbianos, quando em contato com os polímeros, provocam modificações, como: mascaramento das propriedades superficiais da

cobertura da superfície e contaminação do meio adjacente; ataque ao polímero por enzimas; acúmulo de água e penetração da matriz por filamentos; e excreção de pigmentos lipofílicos que colore o polímero.

A degradação biológica ocorre em etapas onde, primeiramente, o material sofre hidrólise, e posteriormente é seguido pela oxidação. Na fase inicial ocorre a desintegração, que se baseia na deterioração das propriedades físicas. Na fase seguinte é quando ocorre a conversão dos fragmentos dos polímeros em moléculas menores ainda, que são o dióxido de carbono, água, biomassa e metano. Assim, os micro-organismos acabam por devolver essas moléculas à natureza, responsabilizando-se pela manutenção dos ciclos biogeoquímicos (GONÇALVES, 2009).

Dentre os micro-organismos capazes de realizar o processo de biodegradação de materiais poliméricos estão os fungos filamentosos. De maneira geral, esses organismos são seres vivos eucarióticos, podendo ser tanto unicelulares, como as leveduras, ou pluricelulares, como os fungos filamentosos ou bolores. Os fungos filamentosos possuem algumas características específicas, como a bioatividade e o crescimento morfológico, que os tornam melhores degradadores potenciais do que as bactérias. Outra característica importante, é o fato de os fungos serem capazes de crescer sob condições ambientais de estresse, como meios com baixos valores de pH, pobres em nutrientes e com baixa atividade de água, o que favorece seu desenvolvimento diante de outros micro-organismos (MOLLEA et. al, 2005 apud OLIVEIRA et al., 2008). Assim, devido as características favoráveis para à biodeterioração de diversos tipos de materiais, os fungos filamentosos constantemente são objetos de estudos de biodegradação

Nesse sentido, percebe-se que pesquisas relacionadas à biodegradação são de grande relevância nos dias atuais, pois esta técnica combinada a outras ações mitigatórias pode minimizar expressivamente o problema da geração de grande volume de resíduos sólidos.

Dessa forma, o presente trabalho de revisão, teve por objetivo mostrar a importância da biodegradação de matérias poliméricos para a preservação do meio ambiente, abordando aspectos desse processo realizado por fungos filamentosos e reunindo diferentes artigos científicos, com intuito de contextualizar as pesquisas relacionadas a esse tema nos dias atuais.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Geral**

- Demonstrar a importância da biodegradação de materiais poliméricos por fungos para a preservação do meio ambiente.

### **2.2. Específicos**

- Caracterizar os principais tipos de polímeros.
- Diferenciar os tipos de polímeros biodegradáveis.
- Apresentar processos de biodegradação fúngica de polímeros.
- Mostrar as vantagens e desvantagens da biodegradação de polímeros por fungos.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1. Polímeros**

#### **3.1.1. Histórico e Definição**

Os polímeros estão presentes na vida do homem há muitas décadas, sendo que os naturais, aqueles existentes na natureza, foram os primeiros a serem usados pelo homem. Seu uso decorria, principalmente, da extração de resinas de árvores utilizadas para fabricação de jóias, cosméticos, espessantes, colas, papel e uma diversidade de utensílios (LOPES et al., 2007). Como exemplos de polímeros naturais pode-se citar o amido, a celulose e a proteína, que são usados até hoje para diferentes fins (SPERLING, 2006).

A produção artificial dos materiais poliméricos só teve início no século XIX, quando, por volta de 1870, John Hyatt produziu comercialmente o primeiro polímero a partir de uma mistura

de celulose, álcool e cânfora, patenteado com o nome de celulóide (CANEVAROLO, 2002; ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

Outra descoberta importante ocorreu já no início do século XX, em 1912, onde Leo Baekeland produziu um polímero através da reação entre fenol e formaldeído, que ficou conhecido como baquelite, termo derivado do nome do autor. Além deste, outra descoberta foi o PVC (policloreto de vinila) em 1915 (CANEVAROLO, 2002).

Em 1920, Staundinger propôs a teoria da macromolécula, mostrando que alguns materiais, até então conhecidos como colóides, consistiam, na verdade, de moléculas enormes que podiam resultar do encadeamento de 10.000 ou mais moléculas de carbono, sendo este um grande marco na história dos polímeros. A partir dessa hipótese, foram sendo desenvolvidas diversas pesquisas e estudos que possibilitaram o descobrimento e desenvolvimento de diversos materiais poliméricos, utilizados em grande escala nos dias atuais (CANEVAROLO 2002; ROSA; PANTANO FILHO, 2003; PADILHA, 2007). A Tabela 1 mostra a evolução resumida de exemplos de alguns desses polímeros.

**Tabela 1 – Primeira ocorrência e primeira produção industrial de alguns polímeros**

<b>Polímero</b>	<b>1ª Ocorrência</b>	<b>1ª Produção Industrial</b>
PVC	1915	1933
PS	1900	1936/37
PEBD (LDPE)	1933	1939
NYLON	1930	1940
PEAD (HDPE)	1953	1955
PP	1954	1959
PC	1953	1958

**Retirado de CANEVAROLO, 2002.**

Devido às crescentes pesquisas, o mercado dos polímeros vem crescendo com grande intensidade fazendo com que esse material se torne um dos produtos industriais de maior consumo no planeta. Sua ampla aplicação aliada a motivos econômicos e às suas propriedades, tornam esses materiais próprios para a aplicação em bens duráveis e em embalagens (GONÇALVES, 2009). Nesse sentido, os polímeros vem sendo utilizados em quase todos os setores da economia (Tabela 2) como alternativa para a substituição de outros materiais, se tornando, cada vez mais, indispensáveis na sociedade atual. (ROSA; PANTANO FILHO, 2003)

**Tabela 2 – Utilização de polímeros no Brasil**

<b>Embalagens</b>	<b>30%</b>
<b>Automobilístico</b>	<b>20%</b>
<b>Eletro-Eletrônico</b>	<b>15%</b>
<b>Construção</b>	<b>15%</b>
<b>Têxtil</b>	<b>15%</b>
<b>Outros</b>	<b>5%</b>

**Retirado de ROSA; PANTANO FILHO, 2003.**

Os polímeros podem ser definidos como macromoléculas, de elevada massa molecular, que se caracterizam por seu tamanho, estrutura química e interações intra e inter moleculares. São formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais, ligadas por covalências, denominadas meros ou unidades repetitivas. Todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas macromoléculas são polímeros. Na grande maioria dos polímeros industrializados o peso molecular se encontra entre  $10^4$  e  $10^6$ , sendo que muitos deles são materiais de engenharia. Em alguns polímeros naturais o peso molecular pode atingir valores muito altos, de  $10^8$  ou mais. O número de meros da cadeia polimérica é denominado *grau de polimerização*, sendo geralmente simbolizado por  $n$  ou DP (“degree of polymerization”) (MANO; MENDES, 1999; DE PAOLI, 2009). O produto do grau de polimerização  $n$  e da massa molecular da unidade monomérica  $M_u$ , constitui a massa molecular do polímero (NOGUEIRA; SILVA; SILVA, 2000).

### 3.1.2. Classificação de Polímeros

Os polímeros podem ser classificados de acordo com diferentes critérios, como ocorrência, estrutura molecular, natureza da cadeia, tipo de monômeros constituintes, disposição espacial dos monômeros, comportamento mecânico, tipo de reação que os origina e morfologia. A Figura 1 relaciona algumas de suas classificações. (ALMEIDA, 2004 apud ALVES, 2005).

Quanto à ocorrência, os polímeros podem ser classificados em naturais e sintéticos. Os naturais são aqueles encontrados normalmente na natureza, isto é, são sintetizados por micro-organismos e, além disso, possuem uma estrutura molecular mais complexa que os sintéticos. Como exemplos podem ser citados as proteínas, polinucleotídeos, polissacarídeos e carboidratos (celulose, amido, glicogênio, etc.). A Figura 2 mostra um exemplo de carboidrato, os polímeros do amido. Em contrapartida, os polímeros sintéticos são aqueles obtidos industrialmente, e em geral, a partir de moléculas de baixo peso molecular. São compostos produzidos pelo homem através de uma reação de polimerização de moléculas simples, onde ocorre a união dos monômeros, um por vez, à molécula em crescimento. Dentre esses polímeros encontra-se o nylon, o polietileno e o poli(cloreto de vinila) – PVC (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; ALVES 2005).

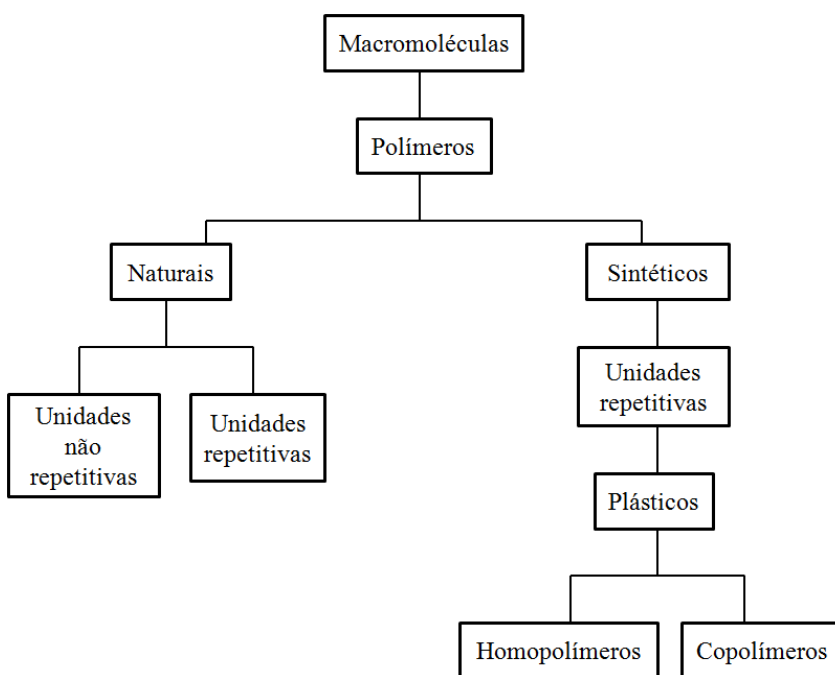
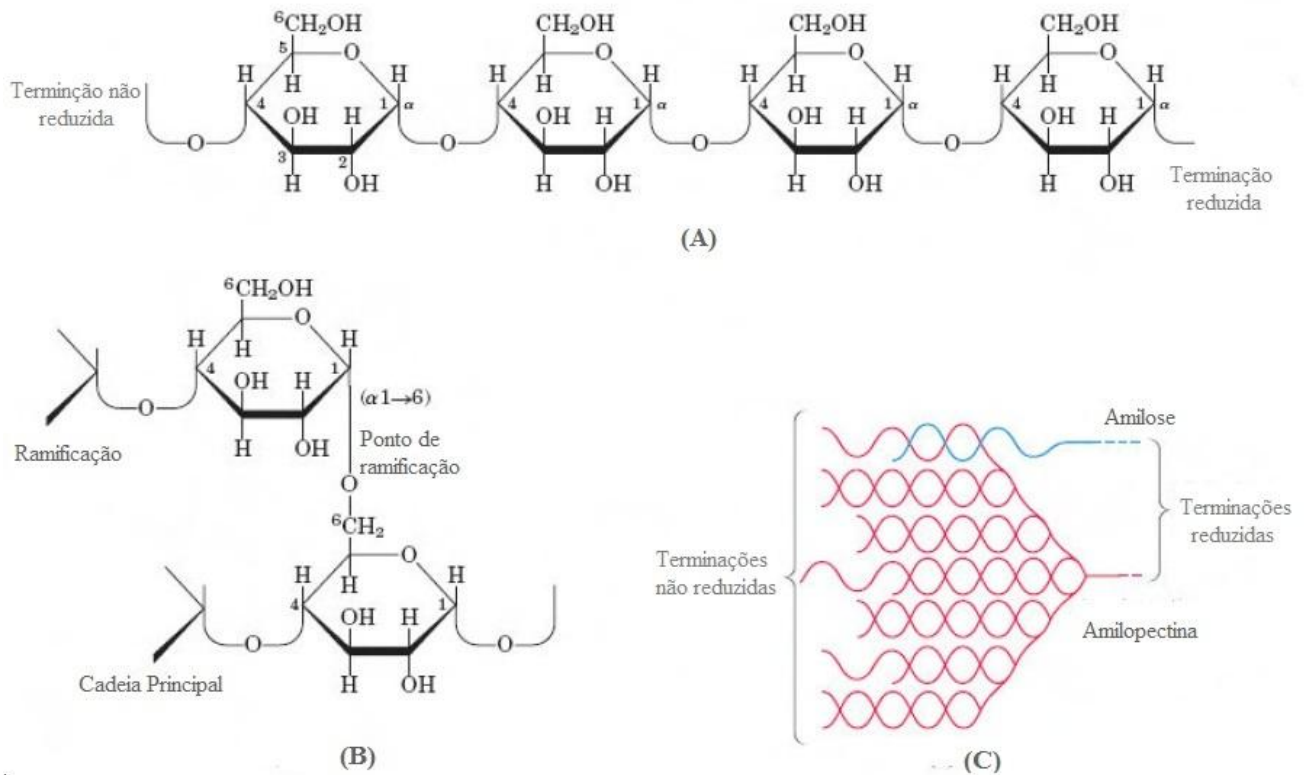


Figura 1 – Fluxograma relacionando algumas classificações de polímeros.





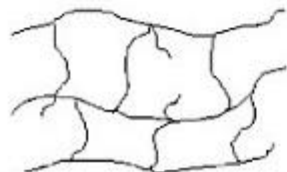


**Figura 2 - Polímeros do amido: (A) segmento de amilose; (B) estrutura da amilopectina, com um ponto de ramificação; (C) disposição das moléculas de amilose e amilopectina no grão de amido.**

**Adaptado de LEHNINGER; NELSON; COX, 2002.**

Com relação à estrutura molecular, as três formas estruturais principais nas quais as moléculas de polímeros podem ser obtidas são: linear, ramificada e reticulada (Tabela 3). Os polímeros lineares são aqueles onde as unidades, meros, estão unidas de ponta a ponta em cadeias únicas. Suas cadeias são flexíveis, podendo ocorrer grande quantidade de forças Van Der Waals entre si. Esta ligação é o tipo de ligação interatômica mais fraca, pois possui menor energia de ligação, sendo definida pela polarização instantânea causada pela mudança da nuvem eletrônica dos átomos, tendo-se como alguns exemplos desses polímeros o polietileno, cloreto de polivinila, poliestireno e nylon. Já os polímeros do tipo ramificado são aqueles em que as cadeias de ramificações laterais encontram-se conectadas às cadeias principais, sendo considerada parte das mesmas. A compactação da cadeia é reduzida, o que resulta em polímeros de baixa densidade. Este tipo de polímero pode ter diferentes arquiteturas (tipo A, B e C) como mostradas na Tabela a seguir (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; CALLISTER, 2002; AKCELRUD, 2007).

Tabela 3 – Classificação de polímeros quanto à forma molecular fixada pelas ligações

Arquitetura da molécula	Designação do Polímero	Definição
	Linear	Formado pelas ligações dos monômeros em um comprimento contínuo
	Ramificado tipo A	Arquitetura do tipo pente, com ramificações longas.
	Ramificado tipo B	Arquitetura tipo pente, com ramificações curtas.
	Ramificado tipo C	Estrutura dendrítica, na qual as ramificações também apresentam ramificações.
	Reticulado	Estruturas nas quais as cadeias poliméricas estão ligadas entre si, formando uma rede ou retículo.

Retirado de LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001.

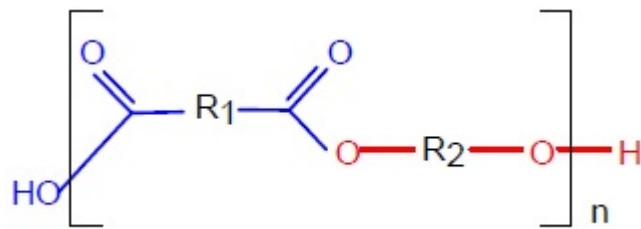
Quanto aos polímeros reticulados, estes possuem ligações cruzadas que unem duas cadeias principais. Essas ligações podem ser controladas de modo a obter um polímero levemente ou altamente reticulado, ou com baixa ou alta densidade de ligações cruzadas, respectivamente (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Os polímeros também podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos, segundo o comportamento de sua forma quando submetidos a altas temperaturas. Os termoplásticos, polímeros lineares e ramificados, são aqueles que amolecem quando aquecidos. Esta característica é de grande importância, pois permite que sejam moldados e reutilizados diversas vezes (ANDRADE, 1995 apud ALVES, 2005). Os polímeros termorrígidos, originários de



polímeros reticulados, são aqueles que quando aquecidos uma vez amolecem e sofrem processo de cura (transformação química irreversível), tornando-se rígidos. Após esse processo o polímero se torna infusível insolúvel, não amolecendo mais, fazendo com que dessa maneira, não possa ser reutilizado na moldagem de novos objetos (CANEVAROLO, 2002; ALVES, 2005).

Quanto à estrutura química da cadeia de polímeros, estes podem ser classificados como homogêneos, quando o esqueleto da cadeia for composto apenas por átomos de carbono, e como heterogêneos, quando o esqueleto da cadeia for composto por átomos diferentes de carbono, como, por exemplo, os poliésteres (Figura 3), que possuem oxigênio em sua cadeia, e as poliamidas que possuem oxigênio e nitrogênio (MANO; MENDES, 1999).



**Figura 3 – Cadeia de Poliéster. Adaptado de BATISTA, 2004.**

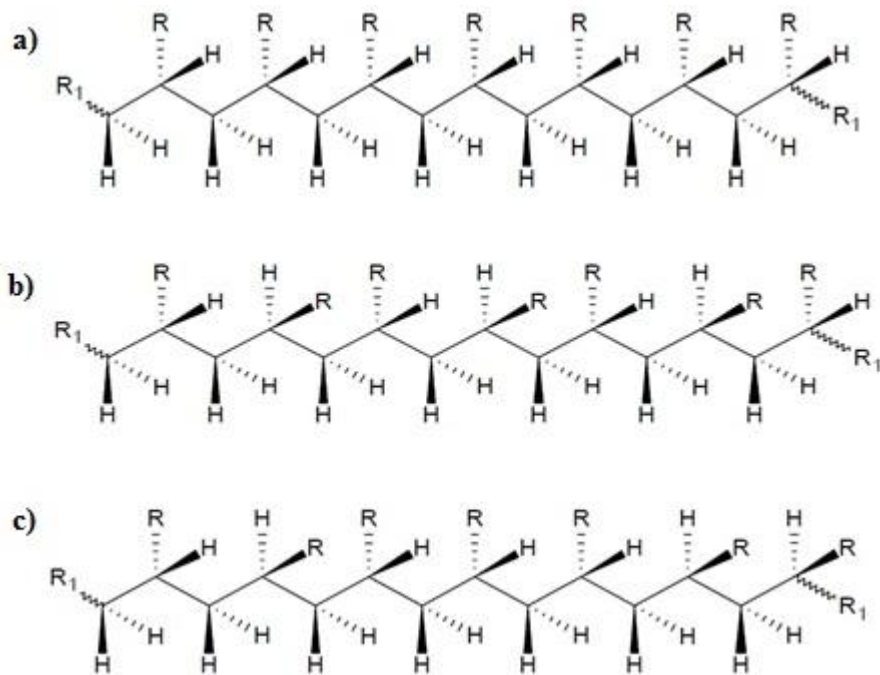
Os polímeros também podem ser classificados em homopolímeros e copolímeros, de acordo com os monômeros responsáveis pela sua formação. Quando existe apenas um tipo de monômero na cadeia, este é denominado homopolímero. Porém se existirem tipos diferentes de meros na composição do polímero, este é denominado copolímero. Quando na cadeia do copolímero houver alternância de segmentos formados pela repetição de cada um dos meros, tem-se um copolímero em bloco, já quando os blocos forem ramificações poliméricas introduzidas em um polímero anteriormente linear, tem-se um copolímero graftizado. (NOGUEIRA; SILVA; SILVA, 2000). A Tabela 4 exemplifica a estrutura desses copolímeros utilizando as letras A e B para representar os monômeros formadores da cadeia.

Tabela 4 – Copolímeros formados por dois tipos de meros

Denominação do Copolímero	Estrutura genérica	Definição
Copolímero estatístico	$\sim A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-B-B \sim$	A distribuição das unidades químicas na cadeia é, essencialmente, aleatória.
Copolímero alternado	$\sim A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B \sim$	As unidades químicas diferentes estão dispostas de modo alternado, perfeitamente regular.
Copolímero em bloco	$\sim A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B \sim$	Sequência de um tipo de unidade química é seguida por sequência de outro tipo de unidade química, formando blocos.
Copolímero grafitizado ou enxertado	$  \begin{array}{c}  B \\    \\  (B)_n \\    \\  \sim A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A \sim \\    \qquad \qquad \qquad   \\  (B)_n \qquad \qquad \qquad (B)_n \\    \qquad \qquad \qquad   \\  B \qquad \qquad \qquad B  \end{array}  $	Blocos de um tipo de monômero encontram-se "pendurados" no bloco formado pelo outro tipo de monômero. Obs.: os índices $n$ podem ser iguais ou diferentes.

Retirado de LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001.

Quanto à disposição espacial dos monômeros os polímeros podem ser classificados como táticos e atáticos (Figura 4). Nos polímeros táticos, os monômeros ao longo da cadeia polimérica dispõem-se de uma maneira organizada e, ainda podem ser subdivididos em isotáticos e sindiotáticos (ALVES, 2005). Nos primeiros, as ramificações estão todas voltadas para um mesmo lado do plano e, na segunda, ocorre alternância de orientação em relação ao plano da cadeia (NOGUEIRA; SILVA; SILVA, 2000). Os polímeros atáticos são aqueles em que os monômeros se dispõem desordenadamente ou ao acaso não existindo regularidade em sua disposição.



**Figura 4 – Esquema de polímero: a) isotático; b) sindiotático; c) atático. Adaptado de NOGUEIRA; SILVA; SILVA, 2000.**

Segundo Lucas et al. (2001), existe uma ampla variedade de polímeros sintéticos que abrangem uma larga faixa de propriedades que podem ser agrupados, de acordo com o comportamento mecânico, em três classes principais: plásticos, resinas e elastômeros.

Os plásticos são polímeros que se apresentam no estado sólido mais ou menos rígidos, contendo como componente principal um polímero orgânico sintético. Graças à capacidade de se tornarem fluidos, os plásticos são capazes de serem moldados, sob a ação de calor e pressão. Alguns exemplos de plásticos são polietileno, PVC, fórmica e poliuretano (GORNI, 2003; ALVES, 2005).

Já os elastômeros, de uma forma geral, são polímeros que na temperatura ambiente podem ser deformados repetidamente a pelo menos duas vezes seu comprimento e que, quando retirado o esforço, voltam a seu tamanho original. Neste grupo estão inseridas as borrachas sintéticas termoplásticas e termofixas, bem como a natural (CANEVAROLO, 2002).

As resinas são substâncias amorfas ou mistura de peso molecular intermediário ou alto. São insolúveis em água, porém solúveis em alguns solventes orgânicos. À temperatura ambiente são sólidos ou líquidos muito viscosos, que amolecem gradualmente por aquecimento (NOGUEIRA; SILVA; SILVA, 2000).

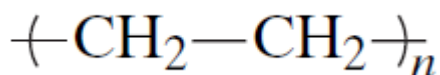
Quanto à reação que origina os polímeros, podemos classificá-los em dois grupos: polímeros de adição e polímeros de condensação. Os primeiros são formados através da adição de uma molécula a outra através da utilização de ligações insaturadas. As substâncias utilizadas na produção dos polímeros de adição apresentam obrigatoriamente pelo menos uma dupla ligação entre carbonos (NOGUEIRA; SILVA; SILVA, 2000). Alguns exemplos de polímeros de adição são: polietileno, policloreto de vinila (PVC), nylon, poliestireno e teflon ou politetrafluoretileno (Tabela 5) (AKCELRUD, 2007).

**Tabela 5 – Exemplos de polímeros de Adição**

<b>Polímero</b>	<b>Monômero</b>	<b>Unidade repetitiva</b>
Polietileno	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$
Polisobutileno	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Poliacrilonitrila	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\quad \quad  $ $\quad \quad \text{CN}$
Poli(cloreto de vinila)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\quad \quad  $ $\quad \quad \text{Cl}$
Poliestireno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\emptyset$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$ $\quad \quad  $ $\quad \quad \emptyset$
Poli(metacrilato de metila)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Poli-isopreno	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\quad \quad  $ $\quad \quad \text{CH}_3$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$

Retirado de LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001.

Já os polímeros de condensação são aqueles formados a partir de reações de condensação com a eliminação de pequenas moléculas, como a água, ácido clorídrico ou metanol (AKCELRUD, 2007). Na Figura 5 é possível visualizar um exemplo deste tipo de polímero.



**Figura 5 – Exemplo de polímero de condensação (Polietileno). Retirado de SPERLING, 2006.**

Diferente dos polímeros de adição, neste tipo de polimerização, os monômeros não precisam apresentar dupla ligação entre carbonos, mas é necessária a existência de dois tipos de grupos funcionais em dois monômeros diferentes. Alguns exemplos de polímeros de condensação são: poliamida, policarbonato, poliéster e silicone (Tabela 6) (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001; MOTHÉ; GUIMARÃES, 2007).

**Tabela 6 – Exemplos de polímeros de condensação**

Tipo de polímero	Ligação característica	Estrutura do polímero resultante
Poliamida	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ -\text{N} - \text{C}- \end{array}$	$\text{H}_2\text{N-R-N}_2\text{H} + \text{HO}_2\text{C-R}'\text{-CO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}-(\text{NH-R- HCO-R}'\text{-CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{N-R-N}_2\text{H} + \text{ClOC-R}'\text{-COCl} \rightarrow \text{H}-(\text{NH-R- HCO-R}'\text{-CO})_n\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{N-R-CO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}-(\text{NH-R-CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Proteína, lã, seda	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \\ -\text{N} - \text{C}- \end{array}$	Polímeros de polipeptídeos que ocorrem naturalmente $\text{H}-(\text{NH-R-CONH-R}'\text{-CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N-R-CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{N-R}'\text{-CO}_2\text{H}$
Poliéster	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$\text{HO-R-OH} + \text{HO}_2\text{C-R}'\text{-CO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}-(\text{O-R-OCO-R}'\text{-CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO-R-OH} + \text{R}''\text{O}_2\text{C-R}'\text{-CO}_2\text{R}'' \rightarrow \text{H}-(\text{O-R-OCO-R}'\text{-CO})_n\text{Cl} + \text{R}''\text{OH}$ $\text{HO-R-CO}_2\text{H} \rightarrow \text{H}-(\text{O-R-CO})_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
Celulose	$-\text{O}-\text{C}-$	Ocorre naturalmente $-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_n - + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$

Retirado de LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001.

Em relação a morfologia dos polímeros, estes podem ser classificados em amorfos e semicristalinos. Os amorfos são aqueles em que as moléculas são orientadas aleatoriamente. Já os semicristalinos, são constituídos por regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares estão perfeitamente ordenadas, e regiões amorfas. Além disso, possuem fortes interações intermoleculares que os tornam mais duros e resistentes que os polímeros amorfos. (KROSCWITZ, 1985 apud ALVES, 2005).

### **3.1.3. Desvantagens do Uso dos Polímeros**

O uso de polímeros vem crescendo continuamente nos dias atuais, sendo produzidos, aproximadamente, mais de 100 milhões de toneladas de plásticos por ano (ROSA et al., 2002; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; SASEK et al., 2006; FARIA, 2009). Porém, apesar das suas propriedades e aplicabilidade, a durabilidade e resistência dos polímeros sintéticos, constituem um sério problema ao ambiente. Os produtos produzidos com esses materiais são considerados inertes ao ataque imediato de micro-organismos, o que faz com tenham um grande tempo de vida útil, demorando em média 100 anos para se degradarem totalmente. Dessa forma, seus resíduos aumentam a cada dia gerando um sério problema ao meio ambiental (ROSA; FRANCO; CALIL, 2001; GONÇALVES, 2009).

Para tentar minimizar esse problema, estão sendo utilizadas algumas alternativas como reciclagem, incineração de materiais poliméricos sintéticos e a utilização dos polímeros biodegradáveis (ROSA; PANTANO FILHO, 2003). Apesar de a reciclagem ser a alternativa mais utilizada, sendo que cerca de 20% dos plásticos são reciclados no mundo, ela por si só não é capaz de solucionar o problema, principalmente porque alguns materiais poliméricos vão perdendo suas propriedades com o tempo, não respondendo bem ao processo de reciclagem (RAMIS et. al., 2004; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Com relação ao processo de incineração, este possui a vantagem de diminuir rapidamente o volume de material descartado em até 80%. Porém, mesmo com esta vantagem, esse não é um processo recomendável, uma vez que a queima de alguns polímeros pode liberar produtos tóxicos para atmosfera (BLASS, 1988; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; FARIA, 2009).

Portanto a utilização de polímeros biodegradáveis e de suas blendas surgem da tendência atual de desenvolver materiais que, após consumo, gerem menos resíduos ou resíduos menos

agressivos ao meio ambiente e que possam ser degradados mais facilmente (GONÇALVES, 2009).

#### **3.1.4. Polímeros Biodegradáveis**

Os polímeros biodegradáveis são materiais em que a degradação resulta primariamente da ação de micro-organismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural. Foram descobertos há cerca de 15 anos, e surgiram com o intuito de minimizar os problemas acarretados pelo crescente depósito de materiais poliméricos no meio ambiente (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Esses materiais, susceptíveis ao ataque biológico, podem ser divididos em três classes: polímeros naturais, polímeros sintéticos e polímeros modificados com aditivos, catalisadores ou enchimentos (cargas biodegradáveis) (BOHLMANN, 2005; DE PAOLI, 2009).

O interesse nesses materiais tem crescido muito uma vez que os bioplásticos (Tabela 7), polímeros biodegradáveis com maior enfoque nos dias atuais, tem sido considerados alternativas aos plásticos convencionais em muitas aplicações, como por exemplo, em encapsulamento de sementes, liberação de defensivos agrícolas, recobrimento de plantações, contenção de encostas para evitar erosão e, principalmente, em embalagens descartáveis. Além disso, a biodegradação se caracteriza como uma alternativa muito promissora, pois é menos agressiva ao meio ambiente e, ainda completa o ciclo do carbono e do nitrogênio (ROSA; PANTANO FILHO, 2003; DE PAOLI, 2009).

**Tabela 7 - Principais famílias de bioplásticos**

<b>Bioplástico</b>	<b>Tipo de polímero</b>
Polímeros de amido	Polissacarídeo
Polilactatos (PLA)	Poliéster
Polihidroxicanoatos (PHAs)	Poliéster
Poliésteres Alifáticos – Aromáticos (PAA):  Politrimetilenotereftalato (PTT) Polibutilenotereftalo (PBT) Polibutilenosuccinato (PBS)	Poliéster
Poliuretanas (PURs)	Poliuretano
Nylon: Nylon 6 Nylon 66 Nylon 69	Poligamia

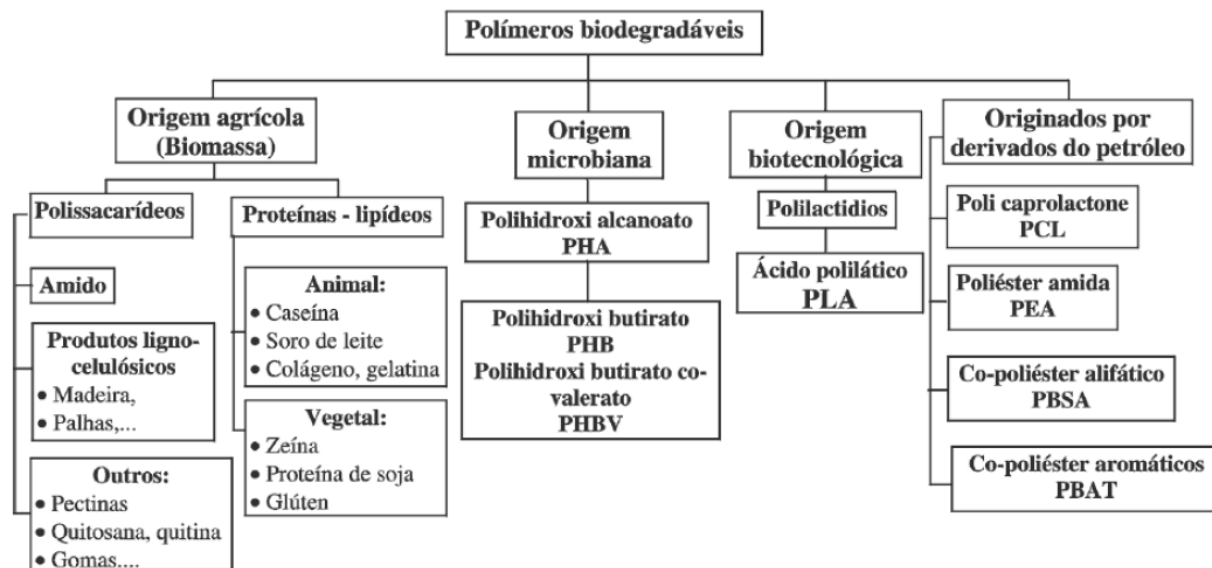
**Adaptado de PRADELLA, 2006.**

Porém, apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os polímeros biodegradáveis são mais caros e, por serem menos flexíveis, têm aplicações mais limitadas que os sintéticos, fazendo com que eles ainda possuam uma participação mínima no mercado internacional. Nesse sentido, como uma solução para a questão do alto custo, surge a necessidade de desenvolvimento de misturas poliméricas biodegradáveis que consistam numa mistura física de dois ou mais tipos de materiais poliméricos ou copolímeros que não são ligados por ligações covalentes. O recurso de se utilizar um aditivo natural degradável para as formulações de plásticos biodegradáveis não é novo, visto que, aditivos naturais tais como o amido, a celulose, a lignina, entre outros, são usados em formulações de plásticos convencionais (ROSA; FRANCO; CALIL, 2001).

Os principais polímeros biodegradáveis são poliésteres baseados nos ácidos hidroxicarbônicos. Entre eles pode-se mencionar: PHB – poli(hidroxi-butirato); PHB-V – poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato); PLA – poli(ácido láctico); PCL – poli( $\epsilon$ -caprolactona). Tanto o PHB, como o PHB-V pertencem à família dos polihidroxicanoatos (PHAs), que se



enquadram na classe dos poliésteres microbiais (FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007). Na Figura 6 é possível visualizar a origem desses e de outros polímeros biodegradáveis.



**Figura 6 – Origem dos polímeros biodegradáveis. Retirado de AVEROUS; BOQUILO, 2004 apud SILVA, 2011a.**

### 3.1.4.1. Polímeros Biodegradáveis Naturais

Os polímeros biodegradáveis naturais são aqueles formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos. A síntese desses polímeros, geralmente envolve reações catalisadas por enzimas e reações de crescimento de cadeia a partir de monômeros ativados, que são formados dentro das células por processos metabólicos complexos. A maioria deles possui ligações hidrolizáveis ao longo de sua cadeia, como os poliésteres, poliamidas, poliuréias, polianidridos e poliuretanos. Fazem parte dessa classe os polissacarídeos, ácidos algínicos, polipeptídios naturais e poliésteres bacterianos. Na Tabela 8, estão apresentadas exemplos estruturais de cada um desses polímeros (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; PRADELLA, 2006).

Os polissacarídeos são biopolímeros versáteis encontrados sob diversas formas podendo exercer diferentes funções. Muitas vezes podem ser encontrados nas raízes, tubérculos, caules e sementes de produtos vegetais, atuando no armazenamento de energia, como no caso do amido e do glicogênio e, outras vezes, podem ser utilizados como elementos estruturais das paredes

celulares vegetais e de exoesqueleto de animais, como o caso da celulose e a quitina, respectivamente. Os polissacarídeos possuem hoje grande interesse comercial, sendo que os de maior destaque são: celulose, formada de unidades de glicose e presente na madeira, no papel e no algodão; amido, muito utilizado disperso em matrizes poliméricas não biodegradáveis, para facilitar a acessibilidade dos micro-organismos aos polímeros; quitina, molécula complexa encontrada em crustáceos como caranguejos, siris, lagostas e camarões, e também em alguns fungos e cogumelos; quitosana, polímero derivado da quitina e utilizado em aplicações médicas e em programas de perda de peso; e xantanas, polímero comercial hidrofílico, utilizado como espessante e estabilizante, em cosméticos e alimentos e como cápsulas de liberação controlada de drogas (LAPASIN; PRIEL, 1999; LEHNINGER; NELSON; COX, 2002; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os ácidos algínicos (ou alginato) são biopolímeros que consistem em copolímeros formados por diferentes arranjos de dois monômeros, os ácido D-manurônico (M) e L-gulurônico (G) ligados na posição 1-4. São extraídos de várias espécies de algas marinhas marrons (*Phaeophyta*), onde atuam como componente estrutural na parede celular e nos espaços intracelulares, promovendo, dessa forma, rigidez e ao mesmo tempo flexibilidade à parede celular. São insolúveis em água em temperatura ambiente, porém em temperaturas elevadas tornam-se solúveis. Na presença de cátions como cálcio, berílio, alumínio e ferro tornam-se insolúveis formando géis, que podem servir para liberação controlada de drogas em sistemas vivos, para encapsulamento de herbicidas, microrganismos e células. Além dessas aplicações, são amplamente utilizados na indústria de alimentos, sendo que os sais de sódio, cálcio e potássio do ácido algínico, são os preferidos para o emprego neste setor (GARCIA-CRUZ; FOGGETTI; SILVA, 2008; SILVA, 2011a).

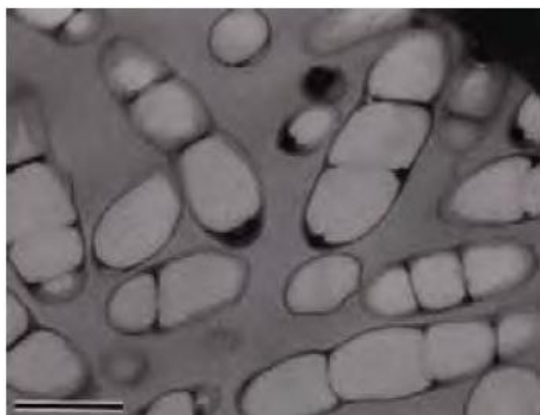
De acordo com Marzocco e Torres (2007), os polipeptídeos naturais, também conhecidos como proteínas, são formados por cadeias polipeptídicas, isto é, cadeias de aminoácidos ligados entre si por ligações peptídicas. Estas cadeias podem conter de 2 a milhares de aminoácidos, e apresentam um grupo amino livre em uma das extremidades (amino terminal) e um grupo carboxila na outra (carboxila terminal). Este tipo de polímero é facilmente encontrado na natureza, podendo ser de origem animal e vegetal. As gelatinas, por exemplo, obtidas do colágeno, são polímeros biodegradáveis, consistindo de proteínas do tipo animal, com grande aplicação industrial, farmacêutica e biomédica, empregados como coberturas e

microencapsulação de drogas e no preparo de hidrogéis (FRANCISCO Jr; FRANCISCO, 2006; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os poliésteres bacterianos são produzidos por uma grande variedade de bactérias, como materiais de reserva intracelular. Esta classe de polímeros tem como representante os poli(hidroxicanoatos) (PHAs), poliésteres alifáticos, que mostram uma grande variação em suas propriedades, isto é, de materiais rígidos e quebradiços a plásticos com boas propriedades de impacto ou até elastômeros resistentes, dependendo do tamanho dos grupos alquilas ramificados e da composição do polímero (DAWES; SENIOR, 1973 apud VIEGAS, 2005).

Os PHAs são produzidos por bactérias Gram-positivas e Gram-negativas que estão presentes no meio ambiente e, além destas, muitas plantas transgênicas também tem sido usadas para sua produção. Este composto químico apresenta características essenciais, que são a rápida biodegradabilidade e as propriedades termoplásticas (alto ponto de fusão, alta resistência à pressão, alta resistência ao impacto, baixa rigidez e outras). Dessa forma, os PHAs são muito explorados pela indústria, e entre os mais utilizados nas aplicações comerciais estão o PHB (polihidroxibutirato), PHV (poli( $\beta$ -hidroxivalerato)), PHB-V (poli(hidroxi-butirato-co-valerato)). Apesar de ser uma alternativa sustentável para o mercado de materiais plásticos, sua produção ainda é cara (BOHMERT et al., 2002; ROSA et al., 2002; COELHO et al., 2008). Estes polímeros são sintetizados por bactérias, como por exemplo a *Alcaligenes eutrophus*, que produz o PHB a partir da frutose.

A produção de PHAs ocorre sobre uma ampla variedade de substratos, a partir de fontes renováveis (sacarose, amido, celulose, triacilglicerol), fontes fósseis (metano, óleo mineral), resíduos agroindustriais (melaço, soro de queijo, glicerol), químicos (ácido propiônico, ácido 4-hidroxibutírico) e dióxido de carbono. Uma característica dos PHAs é sua capacidade de degradação, tanto por mecanismos enzimáticos e/ou hidrolíticos, em uma variedade de ecossistemas, incluindo condições aeróbias e anaeróbias, o que pode ser representado na Figura 7, onde em células de *R. eutropha.*, é possível observar grande quantidade de PHA (GONÇALVES, 2009).

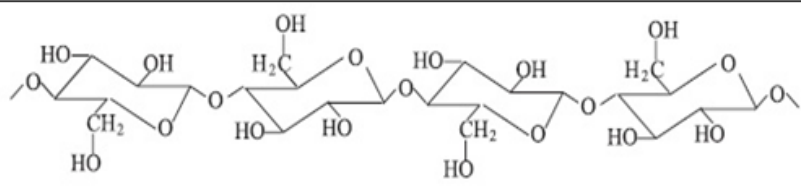
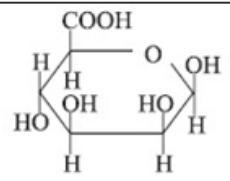
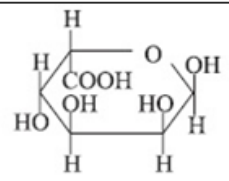
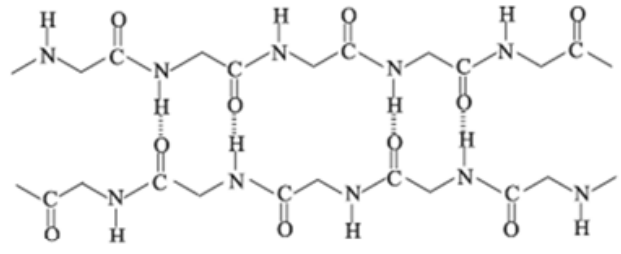
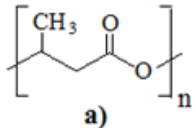
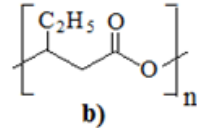
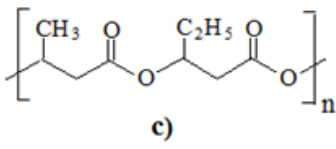


**Figura 7 – Micrografia eletrônica de transmissão de corte fino de células de *R. eutropha*. contendo grande quantidade de PHA. Retirado de SUDESH; DOI, 2000 apud GONÇALVES, 2009.**

O PHB, poliéster biodegradável mais conhecido dessa classe, é sintetizado por microorganismos a partir de materiais renováveis como açúcares ou outra fonte de carbono presente no ambiente, o que estabelece um sistema cíclico e renovável (BOHMERT et al., 2002). Pode ser utilizado na fabricação de embalagens de produtos cosméticos, farmacêuticos e de limpeza e higiene, além de ser usado na produção de vasos para mudas e fabricação de produtos da medicina (próteses ósseas, cápsulas e fios de sutura) (COUTINHO et al., 2004; GONÇALVES, 2009).

O PHV possui características muito semelhantes às do PHB, tendo como diferença a estrutura molecular. Pode ser sintetizado pelas bactérias *Alcaligenes eutrophus* a partir do ácido propiônico e *Haloferax mediterranei* a partir do amido. Por outro lado, o PHB-V é um copolímero oriundo do PHB e segmentos aleatórios de PHV, onde deve haver no mínimo 15% do segundo material. Também produzido por bactérias, este copolímero tem características mais apropriadas para o emprego em embalagens, pois tem menor cristalinidade, o que aumenta sua flexibilidade. Também conhecido como Biopol™, teve sua comercialização no fim dos anos 80 pela ICI – Imperial Chemical Industries (UK - Reino Unido) e desde então é objeto de estudo e uso em vários ramos da indústria (ROSA et al., 2002; VINAGRE, ESPÓSITO, 2004; ASRAR; GRUYS, 2005).

Tabela 8 – Polímeros biodegradáveis naturais

Polímero	Exemplos Estruturais
Polissacarídeos	 <p style="text-align: center;"><i>Estrutura da Celulose</i></p>
Ácidos Algínicos	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(a)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(b)</p> </div> </div> <p style="text-align: center;"><i>Estrutura de ácidos algínicos: a) ácido manurônico, b) ácido gulurônico</i></p>
Polipeptídeos Naturais	 <p style="text-align: center;"><i>Estrutura de uma cadeia polipeptídica em conformação β</i></p>
Poliésteres Bacterianos	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>a)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>b)</p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p>c)</p> </div> <p style="text-align: center;"><i>Estruturas de PHAs a) Poli-β-(hidroxibutirato) (PHB), b) Poli-β-(hidroxivalerato) (PHV) e c) Poli-β-(hidroxibutirato-co-valerato)</i></p>

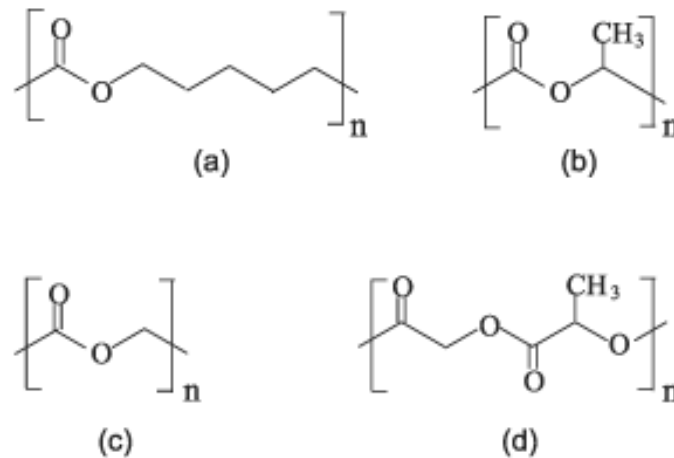
### 3.1.4.2. Polímeros Biodegradáveis Sintéticos

Os polímeros biodegradáveis sintéticos, produzidos pelo homem a partir de matéria prima, são aqueles derivados de precursores biológicos produtores de aminoácidos, açúcares, óleos naturais. Esta classe de polímeros tem sido muito empregada em usos biomédicos, tais como cápsulas de liberação controlada de droga em organismos vivos, fixadores em cirurgias (suturas, clips, pinos para ossos) e para embalagens especiais. Na Figura 8, pode-se observar os polímeros que tem sido mais usados como poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(ácido glicólico - láctico) (PGLA), poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; MARTINS, 2010).

O PLA é um poliéster alifático relativamente hidrofóbico sendo instável em condições úmidas. É produzido por síntese química a partir do ácido láctico e pode ser encontrado no tecido de animais e humanos. Este polímero pode ser degradado em condições aeróbias e anaeróbias, sendo que em condições termofílicas a degradação anaeróbia é mais rápida, pois o ácido láctico é mais favorável para os micro-organismos anaeróbios. Apresenta grande potencial para aplicações nas áreas médicas e farmacêutica, principalmente como usos de dispositivos temporariamente implantáveis, como suturas e grampos. Além disso, é muito usado na produção de fibras e têxtil, eletrônicos, embalagens, bem como na agricultura (DRUMOND; WANG; MOTHÉ, 2004; PREMRAJ; DOBLE, 2004; PRADELLA, 2006).

Outro polímero biodegradável muito utilizado é o PCL, poliéster alifático sintético que pode ser degradado por micro-organismos e enzimas, como lípases e esterases (PREMRAJ; DOBLE, 2004). É muito utilizado na elaboração de materiais ortopédicos e embalagens (CAMPOS, 2004).

O PGA é um polímero bioreabsorvível, ou seja, capaz de se dissolver em fluidos corpóreos sem qualquer clivagem da cadeia macromolecular ou diminuição de massa molecular. Esses polímeros vem ganhando grande importância na área médica, sendo utilizados em um grande número de aplicações no corpo humano. A grande vantagem desses polímeros está na sua forma de degradação, que ocorre por hidrólise de suas ligações ésteres, sendo os produtos gerados completamente absorvidos pelo organismo (BARBANTI; ZAVAGLIA, 2005; REZWAN et al., 2006)



**Figura 8 – Estrutura química de biopolímeros sintéticos: a) poli(ε-caprolactona) (PCL), b) poli(ácido láctico) (PLA); c) poli(ácido glicólico) (PGA) e d) poli(ácido glicólico-lático) (PGLA).**

**Retirado de FRANCHETTI; MARCONATO, 2006.**

### 3.1.4.3. Polímeros Biodegradáveis Modificados

Esta classe de polímeros representa aqueles que são formulados com aditivos ou cargas biodegradáveis, ocorrendo uma alteração na matriz polimérica. Estes materiais poliméricos modificados existem há muitos anos, no entanto, originalmente adicionavam compostos químicos que aumentavam a durabilidade do material, tornando mais difícil a sua biodegradação. Hoje, devido aos problemas enfrentados pela alta resistência dos polímeros, são sintetizados polímeros que possuem aditivos biodegradáveis, os quais auxiliam na biodegradação dos mesmos, sendo que essas substâncias biodegradáveis são distribuídas pela matriz bioestável do polímero. Porém, a matriz acaba por proteger as porções biodegradáveis, ainda impossibilitando sua degradação. Dessa forma, esses materiais devem sofrer algum tipo de mecanismo que exponha os aditivos ou cargas biodegradáveis, como o processo de moagem. Em seguida, se submetidos a condições ideais para a ocorrência da biodegradação, essas cargas são degradadas pelas enzimas, o que aumenta a superfície do polímero e enfraquece a cadeia principal que, por sua vez, fica exposta a outros processos degradativos do ambiente, reduzindo-se à pequenas moléculas de baixo peso molecular, passíveis de serem assimiladas pelos micro-organismos (BOHLMANN, 2005; PLATT, 2006; DE PAOLI, 2009).

A utilização de polissacarídeos como aditivos é comum, principalmente com relação ao amido, que pode ser adicionado a polímeros termoplásticos. Um exemplo de material polimérico que recebe aditivo é o poli(cloreto de vinila) (PVC) (Figura 9), que consiste em um material plastificado com óleo vegetal epoxidado, onde a matriz não é biodegradável, mas o plastificante é. Esses polímeros são materiais adequados para a produção de filmes e chapas, espumas e moldagem por injeção (PLATT, 2006; DE PAOLI, 2009).

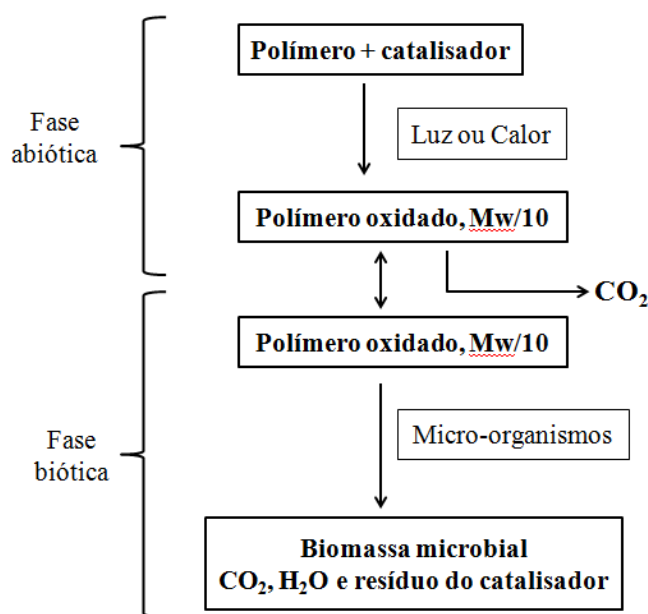


**Figura 9 – Materiais produzidos à base de PVC: a) espumas; b) forro de teto; c) tubos flexíveis; d) canos.**

Além desses polímeros, há menos tempo no mercado apareceram os plásticos denominados oxo-biodegradáveis ou oxibiodegradáveis. Estes materiais são alternativas ao uso de plásticos persistentes no meio ambiente, através da incorporação de aditivos a materiais como o polipropileno (PP), poliestireno (PS), polietileno (PE) e o polietileno tereftalato (PET). Os aditivos utilizados na produção desses plásticos baseiam-se num sal que deriva de metais de transição, tais como cobalto, ferro, manganês e níquel, os quais aceleram o processo de degradação do material, quando submetido a condições adequadas de temperatura, luz, umidade e pH. A presença dos catalisadores na matriz não biodegradável induz a oxidação do material pela ação de calor ou luz, degradando o polímero de forma que suas moléculas adquiram massa molar



apropriada para a incorporação no metabolismo dos micro-organismos presentes no entorno. A Figura 10 representa o esquema de degradação que ocorre com esse tipo de material. Para este tipo de material se enquadrar a essa classe, deve atender à três características: polímero fragmentável; biodegradação do polímero fragmentado dentro de 2 anos; e não apresentar resíduos nocivos ao ambiente. Os plásticos oxibiodegradáveis são facilmente encontrados no dia-a-dia, pois estão sendo largamente empregados em sacolas plásticas fornecidas em estabelecimentos comerciais, como mostrado na Figura 11 (DE PAOLI, 2009; RAPRA, 2008).



**Figura 10 – Esquema do mecanismo de degradação induzido pelos catalisadores oxo-bio. Retirado de DE PAOLI, 2009.**

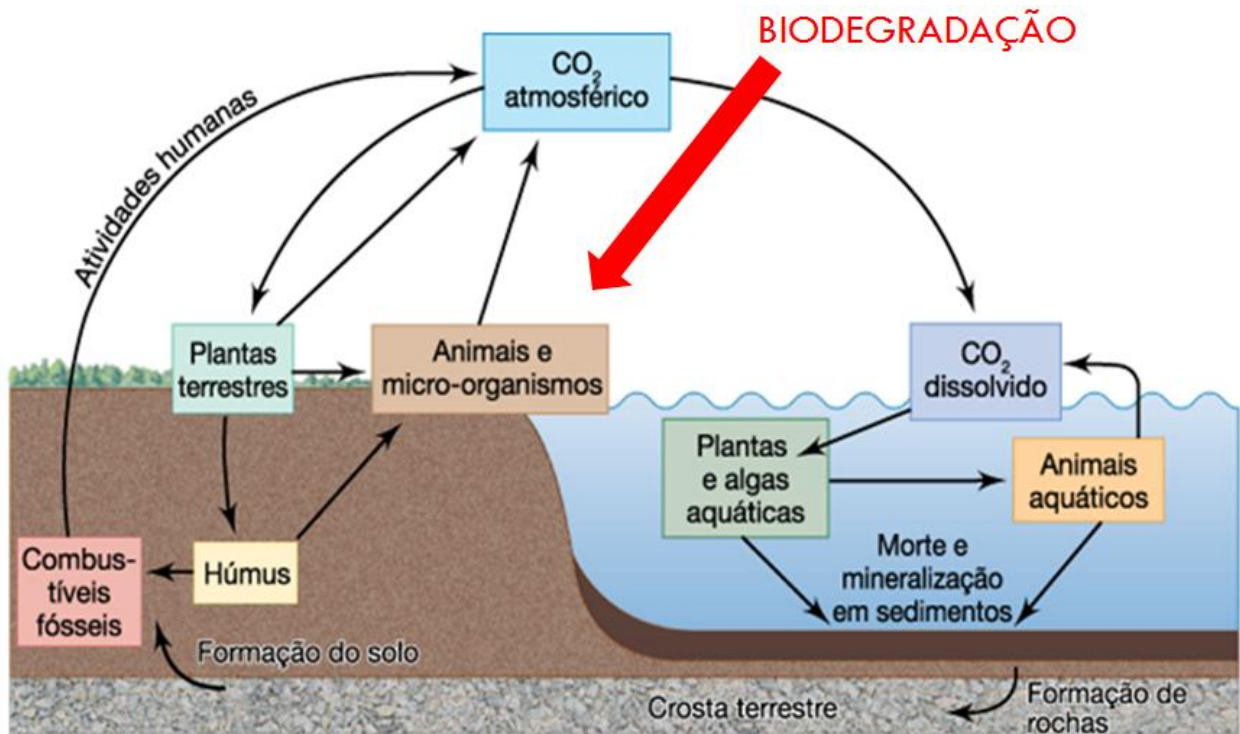


**Figura 11 – Exemplos de sacolas plásticas oxibiodegradáveis.**

## **3.2. Biodegradação Microbiana**

### **3.2.1. Importância**

A biodegradação se baseia na decomposição de materiais pela ação de organismos vivos, sobretudo os que pertencem à microfauna do solo, ar e água. Os micro-organismos que a realizam são chamados decompositores que, no meio ambiente, tem a função de decompor a matéria orgânica complexa em elementos minerais capazes de serem utilizados novamente pelos seres vivos produtores ou também de serem reintroduzidos nos ciclos biogeoquímicos, como o ciclo do carbono, água, hidrogênio e enxofre. A Figura 12 ilustra o ciclo biogeoquímico do carbono, o qual está diretamente relacionado com a biodegradação, visto que o gás carbônico é um dos principais compostos resultantes desse processo. Neste ciclo são considerados compostos orgânicos, alguns inorgânicos, fotossíntese, respiração, matéria orgânica terrestre e marítima, e processos como erosão e queima de combustíveis fósseis. (ZILBERMAN, 1997). Este ciclo está estreitamente associado ao ciclo do oxigênio, uma vez que a fotossíntese tanto remove o  $\text{CO}_2$ , como produz  $\text{O}_2$ , enquanto que os processos respiratórios produzem  $\text{CO}_2$  e removem  $\text{O}_2$ . O maior reservatório de carbono na Terra são as rochas e os sedimentos, estando a maior parte na forma de carbono inorgânico, os carbonatos (MADIGAN et al., 2010).



**Figura 12 – Esquema representativo do Ciclo Biogeoquímico do Carbono. Retirado de MADIGAN et al., 2010.**

Várias populações microbianas podem atuar em consórcio para atacarem e clivarem o substrato, e quando os micro-organismos já estão adaptados, a degradação do mesmo é acelerada (PALMISANO; PETTIGREW, 1992). Este processo pode ocorrer em diferentes níveis estruturais: molecular, macromolecular, microscópico e macroscópico, dependendo do mecanismo (SINGH; SHARMA, 2008).

A biodegradação é um processo natural e possui extrema importância para a manutenção do equilíbrio dos ecossistemas, pois atuam na reciclagem de materiais e energia (CHANDRA; RUSTGI, 1998). Na natureza, os micro-organismos responsáveis pela biodegradação utilizam a matéria orgânica como nutriente, usando-a para suas atividades metabólicas. Partes dessas moléculas são incorporadas por eles, e o resto é oxidado através da respiração, devolvendo à natureza subprodutos de seu metabolismo. Portanto, elementos que faziam parte das complexas moléculas da matéria orgânica, como o carbono, nitrogênio e outros, são devolvidos ao meio sob a forma de moléculas menores e simples, como gás carbônico, nitratos e fosfatos (DE PAOLI, 2009).

Ao longo do tempo, o homem acompanhou os processos naturais de biodeterioração de matéria orgânica e conseguiu aproveitá-los para melhorar algumas atividades realizadas em seu cotidiano, como por exemplo na agricultura, onde usou-se o esterco como fertilizante, pois essa mistura de resíduos agrícolas com dejetos sólidos e líquidos dos animais é uma grande fonte de nutrientes para as plantas (MALHEIROS, 1997). Assim, passou-se a usar os resíduos dos animais como fonte de nutrientes, que agem como substrato para os decompositores e, por ser rico em materiais orgânicos, prontos para serem degradados, tem ação fertilizante mais imediata. A biodegradação não está restringida apenas à agricultura podendo ser aplicada em: tratamento de esgotos e efluentes orgânicos por processos aeróbios e anaeróbios, compostagem de resíduos orgânicos domésticos, biorremediação de águas e solos contaminados, além da degradação de resíduos plásticos presentes nos aterros (DIAS, 2000).

O crescimento populacional e a expansão urbana têm provocado um aumento na produção de resíduos orgânicos (biodegradáveis), bem como de materiais com altos ciclos de vida, os quais são dificilmente biodegradáveis ou até não-biodegradáveis. Os primeiros estudos envolvendo o conceito de biodegradação se realizaram a fim de aprimorar as propriedades dos materiais poliméricos, com o objetivo de protegê-los contra a decomposição por bactérias e fungos, o que lhes conferiu resistência a ataques químicos e biológicos (ROSA et al., 2002; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Entretanto, a cada dia acumulam-se maiores volumes de resíduos sólidos inúteis e de difícil degradação, como os plásticos. E isso tem levado ao aumento da poluição ambiental, causada pela alta geração de resíduos sólidos (ROSA et al., 2002). O gerenciamento dos resíduos plásticos, que constituem a maior parcela dos materiais descartados atualmente, se tornou prioridade e, dentre as técnicas conhecidas de degradação polimérica, a biodegradação, por ser um método que consiste na ação de micro-organismos na quebra de moléculas complexas em moléculas simples facilmente absorvidas pelos organismos e meio ambiente, se destaca como uma das alternativas menos agressivas ao meio ambiente (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

### **3.2.2. Biodegradação de polímeros**

A degradação de polímeros pode ser definida como um processo destrutivo do material polimérico que causa mudanças irreversíveis às suas propriedades. Durante o processamento, uso e descarte destes materiais, os mesmos estão sujeitos a diversos tipos de intemperismos que dão

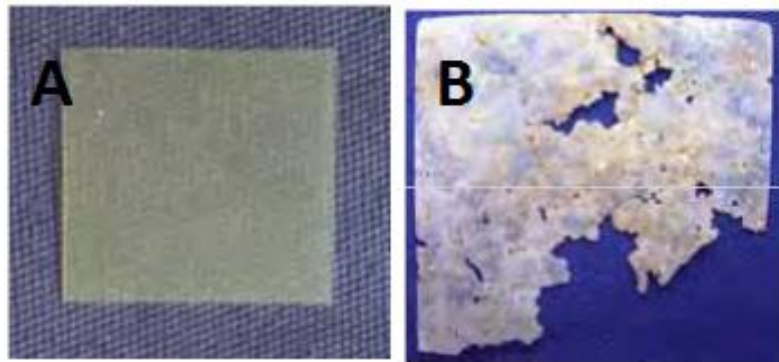
início às reações degradativas dos polímeros, como a cisão da cadeia polimérica, eliminação ou substituição de cadeias laterais e a quebra da estrutura no retículo cristalino. Os fatores que provocam a degradação são decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos, sendo causados por um ou mais agentes combinados. Os agentes degradadores podem ser de origem física como as radiações, temperatura e atrito mecânico; química como a água, ácidos, bases, oxigênio, ozônio e outros compostos químicos; e biológica, que tem como representante principal os micro-organismos (FUZARI Jr, 2008; DE PAOLI, 2009).

Normalmente, os polímeros são expostos a diferentes tipos de iniciação de degradação simultaneamente, sendo assim as formas e intensidade da interação entre os agentes degradadores e o material determinam o mecanismo de deterioração deste. Dentre os principais mecanismos de degradação de polímeros estão: degradação térmica, fotoquímica, por radiação de alta energia, mecânica, abiótica (hidrólise e oxidação), por macro-organismos e por micro-organismos, que consiste no processo de biodegradação (ROSA; PANTANO FILHO, 2003; DE PAOLI, 2009).

A técnica de biodegradação na degradação de polímeros naturais e sintéticos já é empregada há décadas, no entanto é um método de degradação muito lento, o que por vezes inviabiliza sua utilização. Assim, uma alternativa encontrada pelo mercado dos polímeros foi sintetizar materiais biodegradáveis, que são uma opção menos agressiva ao meio ambiente, valorizando seu uso (HUANG; ELDEMAN, 1995).

De acordo com Flemming (1998), a biodeterioração de polímeros se dá pela colonização da superfície sob a forma de biofilmes. Os biofilmes são células embebidas em uma matriz polimérica produzida por eles mesmos, constituída de proteínas, polissacarídeos e micro-organismos (bactérias, fungos, algas e protozoários), sendo que essas películas são formadas na superfície do material, permitindo o desgaste do mesmo. Essa corrosão do material é caracterizada por diversas alterações em suas propriedades físicas e químicas, nas dimensões, força tênsil, estabilidade térmica, cristalinidade, espessura da lamela e perda de massa (SINGH; SHARMA, 2008). Entre os efeitos do contato dos micro-organismos com o material estão: mascaramento de suas propriedades superficiais e posterior contaminação do meio adjacente; aumento da liberação de aditivos e monômeros para fora da matriz polimérica; acúmulo de água e penetração da matriz por filamentos microbianos, o que causa o inchaço da superfície; excreção de pigmentos microbianos lipofílicos que colorem o polímero; e aparecimento de rugosidade, furos, fraturas e fragmentos (FLEMMING, 1998; FARIA 2009).

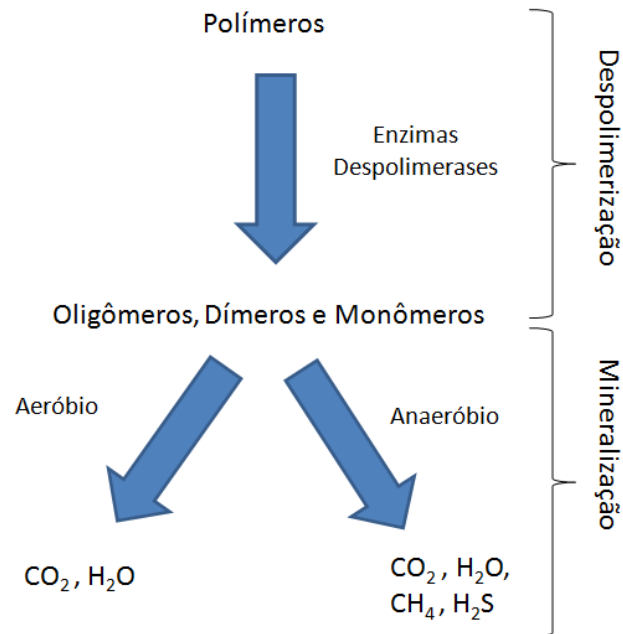
Uma das modificações decorrentes do processo de degradação é a “cristalização” do polímero. Isso ocorre devido à ação das enzimas, que agem na interface amorfo/cristalina do material, produzindo pequenas esferas cristalinas na superfície (SINGH; SHARMA, 2008). Em função da seletividade de degradação das enzimas, nota-se a preferência em deteriorar a parcela amorfa, que por ser menos ordenada permite a difusão delas sob o substrato. Essa degradação preferencial da parcela amorfa faz com que essas regiões desapareçam primeiro, restando as partes cristalinas, que junto com os esferulitos, dão um efeito de cristal (SHAH et al., 2008). A Figura 13 ilustra um exemplo de filme biodegradado com efeito cristalino. Na figura pode-se visualizar um filme de PHB-V antes de sofrer biotratamento em coluna de solo, e o mesmo filme após 15 dias sob a ação de micro-organismos do meio ao qual foi incubado. Este estudo foi realizado por Gonçalves (2009).



**Figura 13 – Exemplo de um polímero degradado, com efeito “cristal”. Filme do homopolímero PHB-V (Poli(hidroxibutirato-co-valerato)) original (foto A) e após 15 dias de tratamento microbiano em coluna de solo (foto B). Retirado de GONÇALVES, 2009.**

Devido ao grande tamanho e insolubilidade em água das moléculas dos polímeros, os micro-organismos são incapazes de transportar o material polimérico diretamente para o interior das células, onde ocorre a maioria dos processos bioquímicos. Ao invés disso, os micro-organismos precisam excretar enzimas extracelulares, que despolimerizam o material fora da célula, isto é, em sua superfície. Essa erosão superficial tem como consequência a redução do peso molecular dos polímeros, a ponto de gerar moléculas intermediárias hidrossolúveis, que podem ser levadas para o interior dos micro-organismos e entrar em suas rotas metabólicas, sendo este processo chamado despolimerização (MULLER, 2003). Por outro lado, quando os produtos finais são nova

biomassa, dióxido de carbono, água (quando a degradação é aeróbia) ou metano e gás sulfídrico (quando a degradação é anaeróbia), o processo chama-se mineralização (Figura 14) (PREMRAJ, DOBLE, 2004).

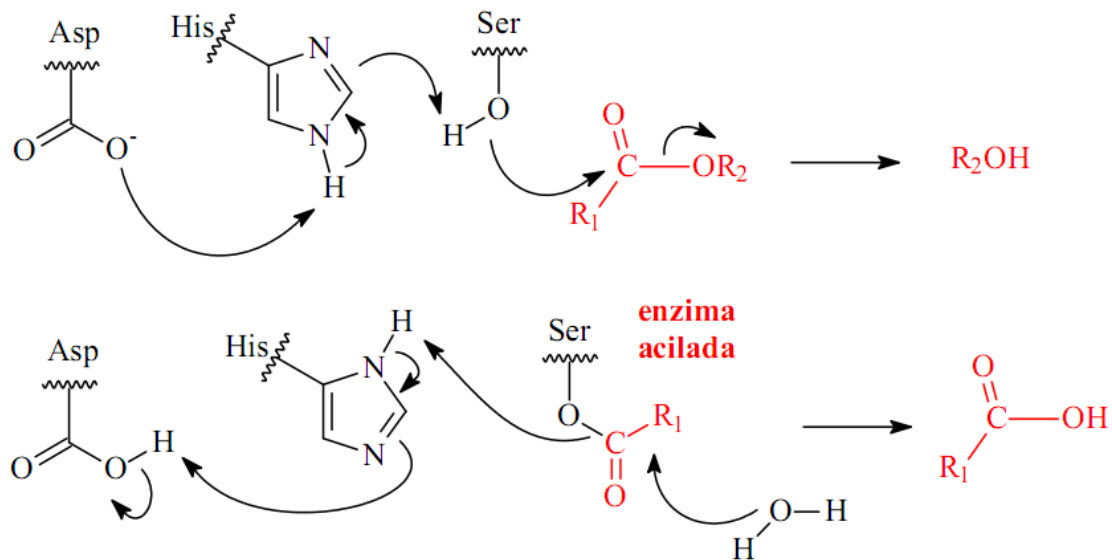


**Figura 14 – Vias de degradação de polímeros por micro-organismos. Adaptado de PREMRAJ; DOBLE, 2004**

A degradação enzimática é iniciada na superfície, onde a enzima adequa-se sobre a conformação estereoquímica do polímero (GONÇALVES, 2009). As enzimas excretadas pelos micro-organismos são conhecidas como despolimerases. As mais comuns são as hidrolases, que realizam a quebra de moléculas através da adição de água, e são responsáveis pela catálise da hidrólise de ligações peptídicas e ligações de ésteres (tipo de ligação presente nos polímeros biodegradáveis) (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Geralmente, a biodegradação de polímeros acontece em duas etapas. A primeira etapa, conhecida como hidrólise biológica, consiste na ação das hidrolases sobre o material. Segundo Lucas et al. (2008), esta hidrólise pode ocorrer de várias formas, dentre elas há um mecanismo de reação que usa a tríade catalítica: aspartato, histidina e serina, como mostra a Figura 15. Primeiramente, ocorre uma interação entre o aspartato e o anel da histidina, que forma uma ligação de hidrogênio. Então, o anel da histidina é orientado para interagir com a serina. A histidina ataca como uma base, desprotona a serina e gera um grupo alcóxido muito nucleofílico.

Este grupo alcóxido ataca a ligação éster, formando um grupo álcool terminal e um complexo acil-enzima. Em seguida, a água ataca a ligação acil-enzima, que acaba por produzir um grupo carboxila terminal e a enzima livre. Nesta fase da degradação, ocorre a deterioração das propriedades físicas do polímero, que são: descoloração, fragmentação e fragilidade (KRZAN et al., 2006).



**Figura 15 – Mecanismo da hidrólise enzimática de um éster, produzindo como produtos finais ácido graxo e álcool. Retirado de SILVA, 2011b.**

Em seqüência à hidrólise ocorre a oxidação da matéria, que é a segunda etapa da degradação, na qual os compostos naturais e os sintéticos, em sua maioria, perdem elétrons (oxidam), assim causando a síntese de adenosina trifosfato (ATP), que é uma molécula energética. Em condições aeróbias, o oxigênio age como receptor final de elétrons, possibilitando a conversão total do substrato a moléculas de dióxido de carbono (SHAH et al., 2008). Nesta segunda fase da degradação do polímero, e última, é quando acontece a conversão dos fragmentos de polímeros para água, dióxido de carbono, metano (condições anaeróbias), biomassa e energia (KRZAN et al., 2006). Por essa razão, um dos métodos laboratoriais de avaliação de biodegradação de polímeros utilizados para indicar a ocorrência de biodegradação é a partir da medição do consumo de  $O_2$  ou produção de  $CO_2$  (SHAH et al., 2008).



No entanto, mesmo que diferentes polímeros sejam expostos às mesmas condições de degradação, estes não biodegradam à mesma taxa e, portanto, cada tipo de polímero tem seu tempo de degradação. Isso é explicado pela variação na composição química de cada material polimérico.

### **3.2.3. Características que afetam a biodegradabilidade dos polímeros**

Um dos fatores fundamentais a se destacar na biodegradação plástica é a complexidade da composição química de um polímero, pois é ela que conduz as propriedades físico-químicas do material e sua interação com o ambiente físico, afetando diretamente na biodegradabilidade do material (PLATT, 2006). Os aspectos que mais influenciam na biodegradação destes materiais são o peso molecular, temperatura de fusão, presença de ligações hidrolizáveis e/ou oxidáveis nas cadeias, natureza dos substituintes, morfologia, estereoconfiguração, balanço entre as interações hidrofílicas e hidrofóbicas, área superficial, flexibilidade conformacional, grau de cristalinidade e acessibilidade das enzimas (PALMISANO; PETTIGREW, 1992; HUANG; ELDEMAN, 1995).

A natureza hidrofílica da cadeia polimérica é fundamental para a acessibilidade dos micro-organismos degradadores, porque a hidrólise enzimática é facilitada pela maior hidrofiliidade superficial do material. Para um polímero ser biodegradável, grupos hidrolizáveis da cadeia principal devem estar presentes e acessíveis (DE PAOLI, 2009). De acordo com Huang e Eldeman (1995), os poli(ácidos lácticos) (PLA) se diferem de poli(ácidos glicólicos) (PGA) por um grupo  $\text{CH}_3$  a menos por unidade repetida. Isso faz com que o segundo seja mais hidrofóbico e aumenta o impedimento estérico, o que torna a molécula mais estável e menos susceptível ao ataque enzimático. Outra característica comum em polímeros são as ligações carbônicas (C-C) ramificadas, que por serem hidrofóbicas, dificultam a hidrólise dessas porções do material e, conseqüentemente, impedem a biodegradação.

O peso molecular do polímero também é um dos fatores críticos quando considera-se a biodegradabilidade dessas substâncias. Quanto menor o peso molecular do material, mais fácil é a sua degradação por via biológica, pois assim as moléculas conseguem ser assimiladas pelos micro-organismos sem precisarem realizar digestão extracorpórea do substrato. Dessa forma, polímeros de baixo peso molecular têm grande facilidade para serem degradados, enquanto que

para os polímeros de alto peso molecular, apenas alguns são biodegradáveis, como os poliésteres alifáticos (BOHLMANN, 2005).

Outra variável que se destaca nas propriedades dos materiais poliméricos é o grau de cristalinidade. Um polímero com muitas porções cristalinas possui menor biodegradabilidade, pois nessas partes a difusão de água é menor, dificultando o acesso das enzimas, que irão se restringir à parte amorfa do polímero (DE PAOLI, 2009). Um exemplo deste tipo de polímero é o PLA, que dependendo da relação e estereoconfiguração entre as unidades de ácido lático, pode ser encontrado em forma semicristalina ou completamente amorfo (SCOTT, 1999).

Interações entre diferentes tipos de polímeros também influenciam na biodegradabilidade. Muitas vezes, os plásticos não consistem simplesmente em um único e homogêneo componente químico, e na verdade contem diferentes polímeros, como as blendas, ou aditivos de baixo peso molecular. Afinal, em um único polímero pode haver várias estruturas componentes, como exemplo os copolímeros, e outra diversidade de tipos. Essas estruturas diferentes de um polímero, ainda que tenham a mesma composição geral, podem afetar diretamente a facilidade de acesso ao material pelas enzimas, ou também prejudicar o mesmo. Essa miscigenação de polímeros é muito comum no mercado, a fim de melhorar os plásticos (MÜLLER, 2003; PLATT, 2006; RIBEIRO, 2008).

Os fatores ambientais também podem influenciar a degradação dos polímeros, pois interferem na população microbiótica e na atividade dos diferentes micro-organismos. Parâmetros como umidade, temperatura, pH, salinidade, a presença ou ausência de oxigênio, e a oferta de diferentes nutrientes possuem efeitos importantes na degradação de desses materiais por micro-organismos. Por essa razão, essas condições precisam ser consideradas quando a biodegradabilidade dos plásticos é testada (FLEMMING, 1998; MÜLLER, 2003; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Os organismos biodegradadores possuem condições ótimas para terem um desempenho eficiente na degradação de materiais poliméricos, sendo que estas incluem temperatura e umidade adequadas, além do pH, presença ou ausência de luz e disponibilidade de nutrientes. No entanto, as condições ambientais adequadas se diferem para cada organismo, como por exemplo os fungos podem atuar em maior faixa de pH e temperatura do que as bactérias, que por sua vez conseguem formar colônias em menor tempo do que os primeiros. Pode-se generalizar as características de ambos na necessidade de nutrientes, pois os dois tipos de organismos requerem fontes de

carbono, nitrogênio e alguns minerais para se desenvolverem (ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

### 3.2.4. Micro-organismos biodegradadores

Hoje em dia é conhecida uma grande variedade de espécies de micro-organismos capazes de realizar processos de biodegradação de diferentes materiais. Tais micro-organismos podem ser encontrados no ar, água, e solo, sendo responsáveis pela excreção de enzimas capazes de degradar até complexas moléculas poliméricas. Como exemplos dessas enzimas pode-se citar as lipases, esterases, proteinases, lactases, fosfatases, amilases, ligninases e celulases. Também chamadas de despolimerases, devido ao seu comportamento de despolimerização quando agem sobre os materiais poliméricos, estas enzimas já foram isoladas de diversas espécies de bactérias e fungos encontrados em diferentes ambientes, tais como solos, rios, lagos, água do mar, lodos ativados, borrachas e outros. Alguns autores já identificaram e estudaram espécies de fungos e bactérias que realizam a biodegradação de polímeros, como ilustram as Tabelas 9 e 10 (ROSA; PANTANO FILHO, 2003; PREMRAJ; DOBLE, 2004; VINHAS et al., 2007; GONÇALVES, 2009).

**Tabela 9 – Espécies de fungos degradadores de polímeros**

<b>Fungos</b>	<b>Autor</b>
<i>Aspergillus versicolor</i> <i>Cladosporium cladosporioides</i> <i>Chaetomium</i> sp	Premraj; Doble, 2004
<i>Irpex lacteus</i> <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Sasek et al., 2006
<i>Trichoderma</i> sp <i>Fusarium</i> sp	Bardi; Rosa, 2007
<i>Aspergillus fumigatus</i>	Gonçalves, 2009
<i>Aspergillus niger</i> <i>Aspergillus terreus</i> <i>Paecilomyces. variotii</i> <i>Penicillium chrysogenum</i> <i>Penicillium cyclopium</i>	Zaikov; Gumargalieva, 2010

**Tabela 10 – Espécies de bactérias degradadoras de polímeros**

<b>Bactérias</b>	<b>Autor</b>
<i>Pseudomonas lemoignei</i> <i>Alcaligenes faecalis</i>	Spyros et al., 1997
<i>Pseudoalteromonas haloplanktis</i> <i>Acinetobacter johnsonii</i> <i>Comamonas testosteroni</i> <i>Flavobacterium johnsoniae</i> <i>Vibrio ordalii</i> <i>Zooglea ramigera</i>	Leathers et al., 2000
<i>Acidovorax facilis</i> <i>Pseudomonas stutzerii</i>	Akmal et al., 2003
<i>Alcaligenes eutrophus</i>	Fuzari Jr, 2008
<i>Pseudomonas pickettii</i> <i>Gordonia polyisoprenivorans</i>	Faria, 2009

### 3.2.5. Avaliação da Biodegradação

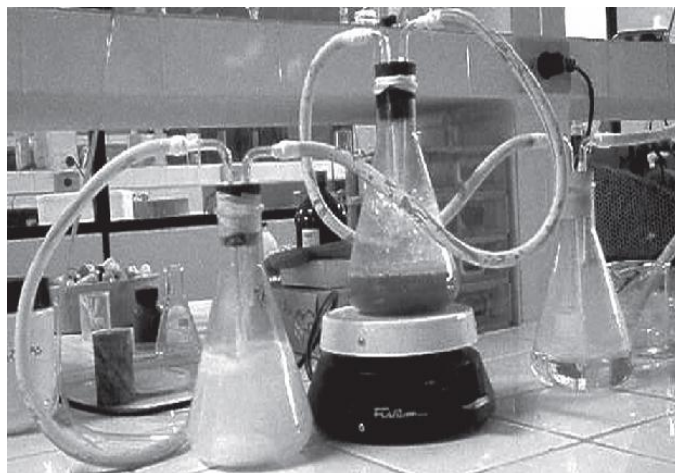
Mudanças na configuração dos polímeros podem ser usadas para indicar ataque microbiano, pois as alterações causadas pela colonização da superfície por micro-organismos se estendem em uma lista de danos ao material. A degradação normalmente altera a rugosidade da superfície, provoca o surgimento de furos e mudanças de cor, bem como mudanças de características físicas e químicas no geral (SHAH et al., 2008).

Para a análise de ensaios de biodegradação se fez necessário o desenvolvimento de técnicas de avaliação de biodegradação. Com essa necessidade, também veio o grande problema: “não há muitos métodos padronizados que avaliem a biodegradação desse tipo de material e que sejam reconhecidos nos diversos países e comunidades” (ROSA; PANTANO FILHO, 2003). Dessa forma, na intenção de quantificar a biodegradação, estão sendo usados métodos físico-químicos, que não estão totalmente padronizados. Isso acontece porque se trata de dois universos complexos, que são os polímeros e os micro-organismos. O meio ambiente, por ser amplo e abranger diversos seres vivos e ecossistemas, apresenta um largo espectro de habilidade de degradar polímeros, que varia desde a nula degradação de um polímero em um meio, até a

completa degradação do mesmo em outro meio (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; ROSA; PANTANO FILHO, 2003).

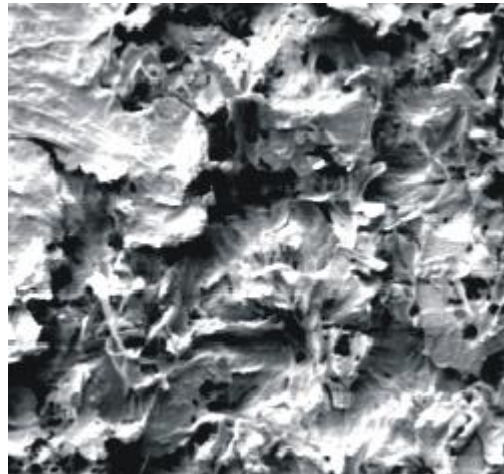
Segundo Kumar et al. (1983) apud Franchetti e Marconato (2006), dentre os métodos de avaliação de biodegradabilidade de polímeros podem ser citados:

- Plaqueamento em ágar, o qual é realizado através da inoculação de espécies de micro-organismos, na presença de um polímero, sob condições favoráveis de crescimento. Depois, as espécies são removidas e verificam as propriedades físicas e químicas do material, indicando suas alterações. Estas medidas são efetuadas por ensaios mecânicos, absorção da região do infravermelho e do UV-visível, e também por análise de massa molar.
- Marcação de carbono 14 radiativo ( $^{14}\text{C}$ ), que consiste na distinção do  $\text{CO}_2$  gerado no metabolismo do polímero e do  $\text{CO}_2$  gerado em outras fontes de carbono (no solo, quando o teste é feito em colunas de solo; no meio de cultura, quando o teste é feito em um meio de cultura).
- Enriquecimento do solo, que é baseado no isolamento de espécies que crescem sobre o polímero. Primeiro é feita a incubação de um filme polimérico em solo, por um período de tempo, e depois o filme é retirado, junto com os micro-organismos que se desenvolveram sobre o material. Em seguida, ambas as partes são incubadas em meio apropriado, para depois de determinado tempo, separar os micro-organismos do filme, e analisar as alterações causadas no mesmo.
- Teste “in vitro”, que envolve dois métodos biológicos quantitativos. A respirometria, na qual mede-se a atividade do organismo por meio da absorção de oxigênio ou liberação de dióxido de carbono (como o Teste de Sturm (Figura 16) – avalia a capacidade degradadora dos fungos através da medição de  $\text{CO}_2$  liberado durante o processo) (COELHO et al., 2008). E a perda de massa da amostra, que consiste na medida da massa do polímero antes e depois da degradação do polímero submetido a solos simulados e controlados, enzimas ou pool de micro-organismos, em condições laboratoriais (FUZARI Jr, 2008).



**Figura 16 – Teste de Sturm, sistema composto por um compressor de ar, um reator e dois recipientes coletores de CO<sub>2</sub>, um colocado antes e outro após o reator, todos conectados com mangueiras. Retirado de COELHO et al., 2008.**

Além dessas, também há outras técnicas capazes de monitorar a degradação de polímeros, que são mais específicas para a análise da superfície polimérica afetada. É possível medir o peso molecular através da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC); identificar a presença de grupos polares pela espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); mudanças de estrutura de microfase, isto é, minimização da taxa de cristalinidade sofridas na degradação, usando Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); e também mudanças de estrutura de macrofase, ou seja, falhas facilmente visualizadas, através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 17). Outro método empregado após o material polimérico ser exposto a ambientes bioativos é o ensaio de tensão-deformação, processo mecânico que indica alterações nas propriedades mecânicas do polímero (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; FUZARI Jr, 2008; FARIA, 2009).



**Figura 17 – Micrografia (MEV – 400X) de filme de PCL biotratado por *Aspergillus fumigatus* e *Phanerochaete chrysosporium*. Visualizam-se crateras esparsas na superfície do filme, com o aparecimento de bolhas oriundo da biodegradação. Retirado de CAMPOS, 2004.**

### **3.2.6. Vantagens e Desvantagens da Biodegradação de Polímeros**

A biodegradação é popularmente conhecida como um processo que possui muitas vantagens. Entre elas pode-se destacar a facilidade de adquirir a microbiota necessária para a degradação de determinados polímeros, que se encontra presente em ambientes naturais e de fácil acesso. Além disso, a biodegradação é uma técnica simples de ser aplicada, e a cada dia é mais difundida, pois apesar de requerer certos parâmetros do meio ambiente, não exigem condições ambientais difíceis de serem encontradas em ambientes naturais, ou de serem simuladas em laboratório. O poder degradador dos micro-organismos é muito vasto, tornando possível a sua exploração para a deterioração de muitos materiais, não se restringindo apenas aos polímeros. Além disso, este método é a alternativa mais “limpa” encontrada até hoje para a reincorporação dos componentes dos plásticos à natureza, alimentando os ciclos biogeoquímicos, ao passo que reduz a quantidade de resíduos sólidos na Terra. É uma técnica que minimiza o problema de contaminação sendo economicamente mais viáveis do que determinados processos não biológicos, como a incineração (CAMPOS, 2004; FARIA, 2009; GONÇALVES, 2009).

Por outro lado, a biodegradação possui uma grande desvantagem, que são as limitações mecânicas. Por ser um processo natural, a biodegradação ocorre a determinadas velocidades ou taxas, as quais dependem dos fatores do meio ambiente, dos micro-organismos e das

características do polímero. Um exemplo disso são os plásticos sintético recalcitrantes que, apesar de todo material ser considerado biodegradável em uma larga escala de tempo, levam um tempo imensurável para serem biodegradados, fazendo com que sejam definidos como não biodegradáveis, inviabilizando o tratamento por esse processo. Portanto, a biodegradação pode ser controlada até certo ponto, pois há limites para o tempo mínimo desse método, não podendo ser acelerado de acordo com as necessidades da sociedade. Nesse sentido, surge a opção de produzir bioplásticos, pois mesmo sendo polímeros de produção mais cara, são materiais que podem ser degradados por vias biológicas em uma pequena escala de tempo, visto os plásticos oxibiodegradáveis que se degradam em até 24 meses (BOHLMANN, 2005; MÜLLER, 2003; RAPRA, 2008).

### **3.3. Fungos: aspectos gerais**

Segundo Pelczar Jr et al. (1997), os fungos são organismos eucariotos, podendo ser unicelulares, conhecidos como leveduras, ou pluricelulares, também conhecidos como fungos filamentosos ou bolores, variando de tamanhos microscópicos a macroscópicos.

Os fungos possuem parede celular rígida, o que lhes conferiu a classificação no reino das plantas até a década de 1960, quando foi criado o reino *Fungi*, pois verificou-se que os fungos possuíam características e processos químicos próprios, diferentes dos vegetais, sendo uma delas a não produção de clorofila em suas células, o que impede a realização de fotossíntese, característica principal das plantas. Além disso, eles não armazenam amido como substância de reserva e sua parede celular não é composta por celulose, exceto em alguns fungos aquáticos (AZEVEDO, 1997; TERÇARIOLI et al., 2010).

Estes micro-organismos são conhecidos pela sua função decompositora no meio ambiente e estão presentes em todos os nichos ecológicos, formando um grupo muito amplo e heterogêneo, apresentando alta diversidade entre os indivíduos já estudados. Estima-se que existem cerca de 1,5 milhões de espécies fúngicas espalhadas pelo mundo, no entanto apenas cerca de 70 mil já foram descritas. Isso porque há algumas dificuldades em descobrir novas espécies, já que há poucos especialistas em micologia sistemática no mundo, ciência que relaciona a diversidade, parentesco e evolução dos fungos. Somado à isso, existe o problema de diferenciar determinadas espécies de fungos, que possuem pequenas diferenças entre si, como o tipo de esporo produzido

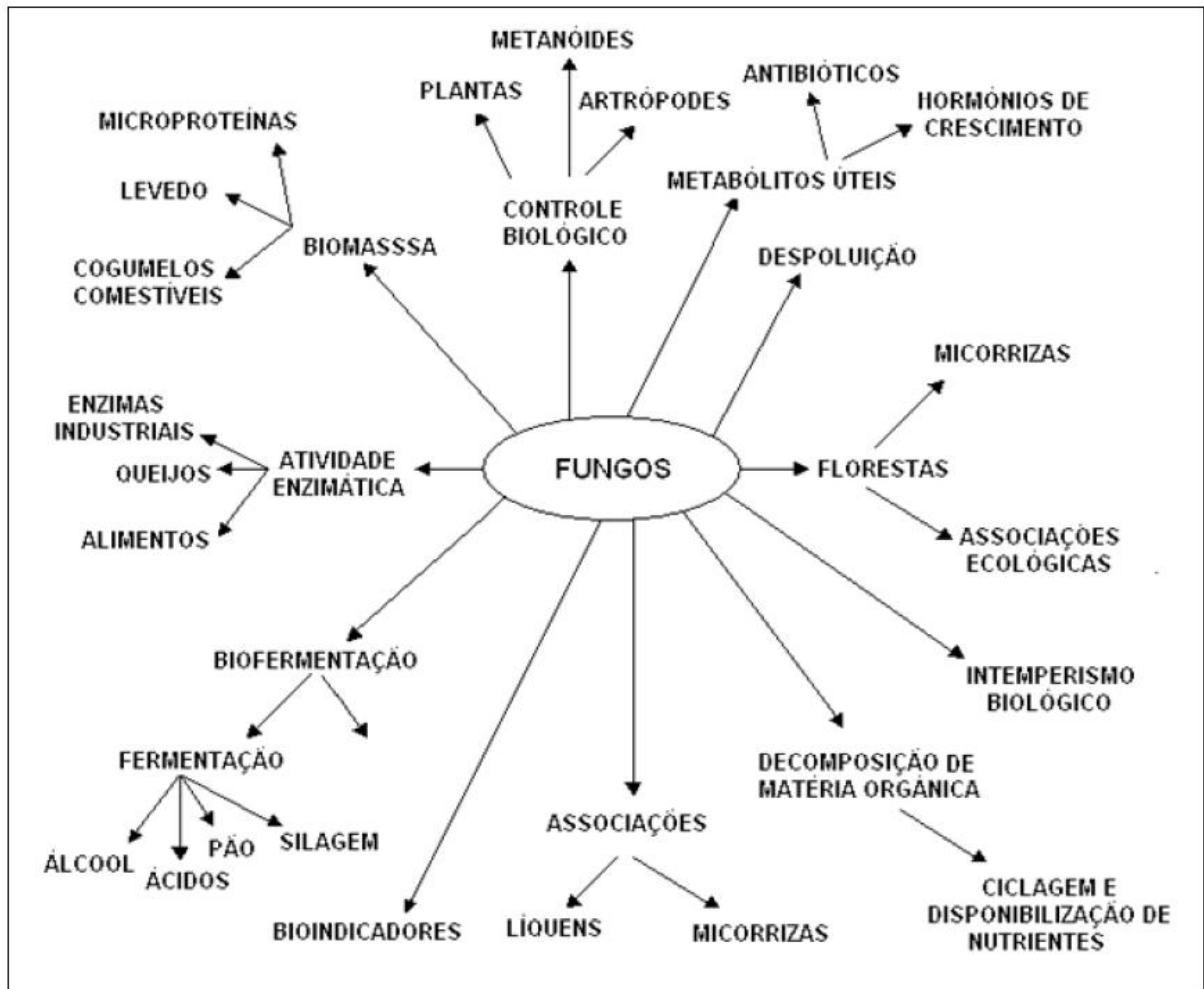


ou estruturas microscópicas, características dificilmente detectadas (AZEVEDO, 1997; BENNET et al., 2002; ESPOSITO; AZEVEDO, 2004; TERÇARIOLI et al., 2010).

Os fungos são vistos por muitos como agentes do “trabalho sujo”, pois degradam uma variedade de substâncias orgânicas, de origem animal e vegetal, como ceras, penas, carcaças de insetos e de animais, bem como borrachas, e polímeros vegetais, como a lignina e celulose. Estão presentes constantemente no cotidiano humano, muitas vezes negativamente, pois provocam doenças em humanos, animais e vegetais, estragam alimentos (Figura 18), infestam a agricultura com pragas, apodrecem edificações e contaminam pesquisas laboratoriais. Por outro lado, também podem ser benéficos (Figura 19) e, por essa razão, tem amplo uso na produção de ácidos orgânicos, drogas antibióticas, enzimas de alto valor para a indústria, como as celulases, xilanases e amilases, biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos, organoclorados e outros compostos químicos, biodegradação de materiais poliméricos, além do uso na fermentação de bebidas alcoólicas, preparação de queijo e pães (AZEVEDO, 1997; BENNET et al., 2002; PEREIRA; LEMOS, 2003; ESPOSITO; AZEVEDO, 2004).



**Figura 18 – Morango contaminado com o fungo *Rhizopus*. Retirado de JAMES; O’DONNELL, 2007.**



**Figura 19 – Principais atividades benéficas proporcionadas pelos fungos. Retirado de PUTZKE, 2002 apud OLIVEIRA et al., 2008.**

O emprego de maneira benéfica dos fungos é possível devido à versatilidade metabólica que estes organismos possuem, permitindo a biossíntese de várias substâncias, como enzimas, ácidos orgânicos, antibióticos, entre outras. Para a obtenção de produtos de interesse ou mesmo para a fabricação desses, pode-se utilizar tanto o material celular (biomassa), quanto macromoléculas isoladas, devido a habilidade que estes micro-organismos possuem de secretar grandes quantidades de metabólitos, primários ou secundários, durante seu desenvolvimento, e que podem ser separados por processos específicos para sua aplicação (EL-ENSHASY, 2007).

Os fungos podem ser empregados também em processos biotecnológicos ambientais, como na biodegradação ou biorremediação de áreas contaminadas (solos ou água), substituindo processos físico-químicos de tratamento de remediação. Estas técnicas biológicas estão sendo

cada vez mais exploradas por estudiosos, pois são menos agressivas ao meio ambiente, produzem menos resíduos, reciclam a matéria orgânica e apresentam custo benefício satisfatório (OLIVEIRA et al., 2008). Por serem biodegradadores naturais de uma vasta variedade de compostos, os fungos assumem um papel cada vez mais importante na sociedade, pois se tornaram promissores na solução de um dos problemas mais graves do mundo atual: o acúmulo de resíduos plásticos (SOARES et al., 2011).

Ao se tratar da estrutura dos integrantes do reino *Fungi*, os mesmos podem assumir dois aspectos morfológicos, que são as leveduras e os fungos filamentosos. Estes micro-organismos, comumente denominados de bolores, são pluricelulares, formados por filamentos tubulares, denominados hifas. Predominantemente macroscópicos, variam de pequenas estruturas, como os bolores, até grandes tamanhos, como as orelhas de pau e cogumelos. Participam ativamente da vida humana: na produção de penicilina (*Penicillium* sp), molho de soja, queijo Gorgonzola, Roquefort e Camembert, na deterioração de madeira e alimentos, além de causar doenças como a micose, em humanos (PELCZAR Jr et al., 1997; BENNET et al., 2002).

Os fungos são organismos heterótrofos, caracterizando-se pela alimentação através da absorção de nutrientes dissolvidos tanto em matéria viva, fungos parasitários, quanto em matéria morta, fungos saprofíticos, sendo portanto encontrados no solo, água, ar, vegetais, animais, homem, e em detritos em geral. A digestão dos nutrientes é extracorpórea, através da secreção de enzimas como as amilases, lactases, lipases e proteinases, por exemplo. Sua alimentação requer fontes de carbono, geralmente retirada da glicose, concentrações mínimas de compostos nitrogenados, como amônia ou nitritos, e alguns minerais. Além disso, alguns fungos precisam de concentrações de vitaminas que não são sintetizadas por eles, como a riboflavina (B2), tiamina (B1) e outras (MEHROTRA; ANEJA, 1990; DEACON, 1997; PUTZKE, 2002 apud OLIVEIRA, 2008; TERÇARIOLI et al., 2010).

Quanto aos fatores ambientais, pode-se dizer que os fungos vivem em condições normais de temperatura e aeração, sob pH entre 5 e 7 e alta umidade. A maioria é mesófila, vivendo sob temperaturas de 15°C a 40°C. No entanto, por se tratar de um reino composto por muitos indivíduos, há fungos adaptados à temperaturas e pHs distintos. Ainda assim, quando são submetidos a condições ambientais adversas às suas propriedades particulares, diz-se que os fungos se encontram em situação de estresse, o que pode acarretar no interrompimento de seu crescimento e morte celular. A maioria dos fungos é aeróbia obrigatória, com exceção de

algumas leveduras que podem ser anaeróbias facultativas (PELCZAR Jr et al., 1997; GALVAGNO; FORCHIASSIN, 2004).

Os bolores são caracterizados pela sua estrutura diferenciada das leveduras, facilmente identificado pelas suas colônias de aspecto aveludado e algodinoso. Quando suas colônias são observadas sob baixa ampliação, os bolores aparecem como filamentos, no entanto, ao serem analisadas sob alta ampliação, consegue-se identificar um emaranhado de tubinhos, que são as células formadoras das hifas, sendo estas fios finos, longos e ramificados, formados por células postas lado a lado. As hifas crescem por alongação de sua extremidade, processo também conhecido como crescimento apical (PELCZAR Jr et al., 1997; PEREIRA; LEMOS, 2003).

Ao conjunto de hifas, ramificadas ou não, dá-se o nome de micélio, formador do talo, ou corpo, do fungo filamentoso, que pode variar do incolor ao colorido, dependendo da espécie do fungo e do pigmento produzido pela mesma. O micélio é nomeado de diferentes formas, de acordo com o tipo de função que desempenha. É chamado de micélio vegetativo o conjunto de hifas que penetram no meio onde absorvem nutrientes, para sustentar e alimentar o talo, atuando como raízes (como os bolores na superfície de pães). Enquanto o micélio reprodutivo, ou aéreo, é a estrutura cujas hifas se projetam acima da superfície, crescendo livres em contato com o ar, o que dá suporte às estruturas reprodutivas, permitindo a disseminação das células reprodutivas, que são os esporos (MEHROTRA; ANEJA, 1990; DEACON, 1997; GALVAGNO; FORCHIASSIN, 2004)

O Reino Fungi inclui atualmente quatro filós (Chytridiomycota, Zygomycota, Ascomycota e Basidiomycota) classificados de acordo com as características morfológicas e estruturais presentes tanto na fase vegetativa quanto na fase reprodutiva desses organismos. Porém é válido ressaltar que ainda é comum encontrar em algumas bibliografias outra divisão, denominada Deuteromycota. Nesta classificação, eram incluídos fungos septados, que não se reproduzem sexuadamente, tendo sua reprodução realizada através da produção de conídios. Os organismos desse filo, quando não classificados dessa forma, se encontram inclusos no filo Ascomycota ou no Basidiomycota (LOGUERCIO-LEITE et al., 2006; TERÇARIOLI et al., 2010). A Figura 20 mostra exemplos de integrantes conhecidos do Filo Basidiomycota.



Basidiomicetos

Figura 20 – Exemplos de Basidiomicetos: A) *Agaricus bisporus* – champignons; B) Orelhas-de-pau; C) *Puccinia porri* – ferrugem de plantas; D) *Amanita muscaria* – cogumelo.

### 3.3.1. Fungos Utilizados em Processos de Biodegradação

Há várias décadas, micro-organismos com capacidade degradadora de poluentes vem sendo isolados e estudados. Nesse contexto, é possível citar o crescente interesse comercial por fungos filamentosos que, devido a sua capacidade de decompor diferentes substratos, são explorados para geração de produtos ou processos, como isolamento de enzimas, biodegradação de resíduos e a fermentação em estado sólido de resíduos. Dentre os fungos que possuem maior destaque atualmente estão os dos gêneros *Aspergillus*, *Penicillium*, *Mucor*, *Fusarium*, *Phanerochaete*, *Thricoderma*, *Cunninghamella*, *Cândida* e *Rhodotorula*. Estes organismos apresentam a capacidade de degradar polímeros complexos como lignina e celulose, tornando-se produtores de enzimas não específicas que podem auxiliar na oxidação de compostos orgânicos, como por exemplo, os hidrocarbonetos (LEVIN; VIALE; FORCHIASSIN, 2003; SILVA, 2008).

Os basidiomicetos *Phellinus gilvus*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Picnoporus sanguineus* e *Pleurotus ostreatus* são fungos de podridão branca, denominados assim devido à sua capacidade de degradar lignina retirando seu pigmento marrom. O poder ligninolítico destes fungos é muito

explorado, pois utilizam mecanismos inespecíficos para a ação degradadora de suas enzimas extracelulares, chamadas ligninases, sobre o polímero. Ligninase é um nome genérico para um grupo de enzimas que catalizam a despolimerização oxidativa da lignina, sendo uma delas a lignina peroxidase (LiP). O fungo *Phanerochaete chrysosporium* é um dos mais estudados fungos ligninolíticos, cujo habitat natural é normalmente sobre serrapilheira e madeira apodrecidas. A lignina, polímero natural presente em abundância na natureza, possui composição química bioestável, sendo muito resistente ao ataque de micro-organismos, o que torna esses fungos importantes para a aplicação no mercado biotecnológico (TIEN; KIRK, 1988; BALAN; MONTEIRO, 2001; BENNET et al., 2002; VIVI, 2011).

Há cerca de 30 anos, os fungos ligninolíticos mostraram a habilidade de degradar uma vasta variedade de xenobióticos, especialmente a espécie *P. chrysosporium*, que é capaz de degradar hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), fenóis clorados, corantes e outras toxinas. A habilidade de biotransformar ou mineralizar um espectro tão amplo de substratos altamente tóxicos, e geralmente recalcitrantes, é incomum para uma única espécie e, devido à isso, assume-se que essa capacidade está relacionada à combinação da ação das ligninases com as enzimas intracelulares produzidas por ele, tais como as redutases e metiltransferases. Nesse sentido, o emprego do *Phanerochaete chrysosporium* tem se distribuído entre diferentes tipos de materiais, como mostra a Tabela 11, que expõe alguns exemplos de materiais degradados por este fungo e as enzimas produzidas neste processo (BENNET et al., 2002; SINGH; CHEN, 2008).

**Tabela 11 – Propriedades biológicas de *Phanerochaete chrysosporium***

<b>Material degradado</b>	<b>Enzima produzida</b>
Pinheiros, palhas e ligninas alcalinas	Lignina peroxidase
Polpas e efluentes de papel moído	Manganês peroxidase
Descoloração de efluentes têxteis	Peroxidase
Triclorofenol, pentaclorofenol, tolueno	Xilanase
Vermelho Congo, atrazina, amaranço	Celulase
Azo corantes	Succinimidas
DDT, benzeno, tolueno, xileno	Álcool aril-dehidrogenase
Ácido húmico	Celobiose dehidrogenase

**Retirado de SINGH; CHEN, 2008.**

A capacidade biodegradadora dos basidiomicetos também é muito explorada na biodegradação de polímeros. Costa (2001) mostrou a ação de fungos basidiomicetos na degradabilidade de polietileno tereftalato (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e espuma poliuretana (PU), sendo os quatro primeiros alguns dos principais polímeros sintéticos utilizados em embalagens de alimentos. A determinação da eficiência de biodegradação foi constatada após diferentes análises, que indicaram alterações na integridade dos plásticos, principalmente em amostras de PVC, que sofreram reduções de massa muito significantes, correspondendo a cerca de 20 %. Foi observada também, a produção de enzimas celulolíticas e ligninolíticas tais como avicelase, xilanase, carboximetilcelulase, manganês peroxidase, lignina peroxidase, álcool veratrílico oxidase e lacase, assim como biosurfactantes, revelando o potencial destes organismos para processos de biodegradação. Produção semelhante de enzimas foi observada por Niku-Paavola (1988) ao estudar a atividade enzimática do fungo *Phlebia radiata*.

Em outro estudo realizado a partir de uma cultura de basidiomicetos contendo diferentes linhagens de fungos, Sasek et al. (2006) observou a potencialidade da degradação de determinados fungos em contato com blendas de PE/PCL nas frações 65:35 e 50:50, de acordo com a Tabela 12. Analisando os resultados, conclui-se que todos os fungos apresentam certo potencial para degradar uma das blendas, porém para a degradação deste copolímero, o fungo mais indicado é o *Inonotus hispidus*.

Tabela 12 – Mudanças detectadas por MEV em filamentos de copoliéster

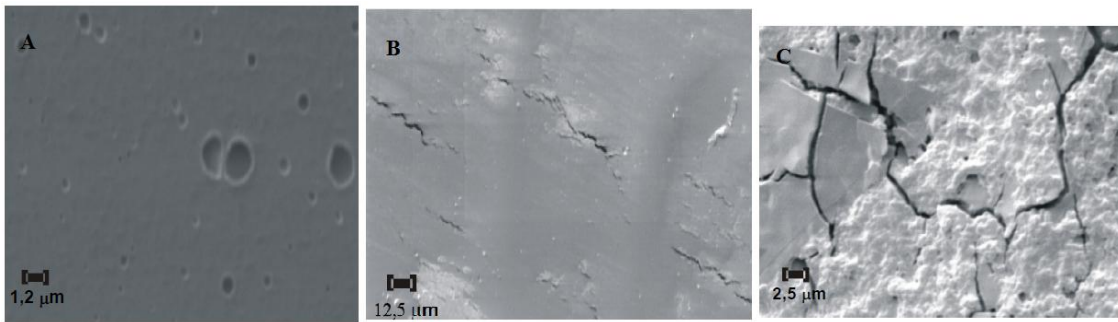
Fungus	Copolyester type ETP/CLO <sup>b,c</sup>	
	65 : 35	50 : 50
<i>Pleurotus ostreatus</i> 3004	+	–
<i>P. ostreatus</i> 670/93	+	–
<i>Irpex lacteus</i> 917/93	–	+
<i>I. lacteus</i> LAMAR	–	+
<i>Polyporus squamosus</i>	+	–
<i>Agaricus bisporus</i> III	–	++
<i>Stropharia rugosoannulata</i>	+	–
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	+	–
<i>Inonotus hispidus</i>	++	++

<sup>b</sup> Fração molar das unidades de PE e PCL.

<sup>c</sup> (-) sem mudanças visuais no polímero; (+) perfuração do filamento; (++) perfuração do filamento e deterioração parcial do mesmo. **Retirado de SASEK et al., 2006.**

A utilização de *Phanerochaete chrysosporium* aliado ao fungo *Aspergillus fumigatus* para degradar blendas poliméricas de PVC/PCL em diferentes proporções mostrou que o emprego destes fungos isolados pode causar alguns danos aos filmes, no entanto, causam danos ainda maiores quando aplicados juntos no biotratamento das blendas (Figura 21). Além disso, quando os filmes sofrem ação de outros processos degradadores previamente, no caso a fotodegradação e termodegradação, o biotratamento por esses organismos é mais efetivo na degradação do material (CAMPOS, 2004).





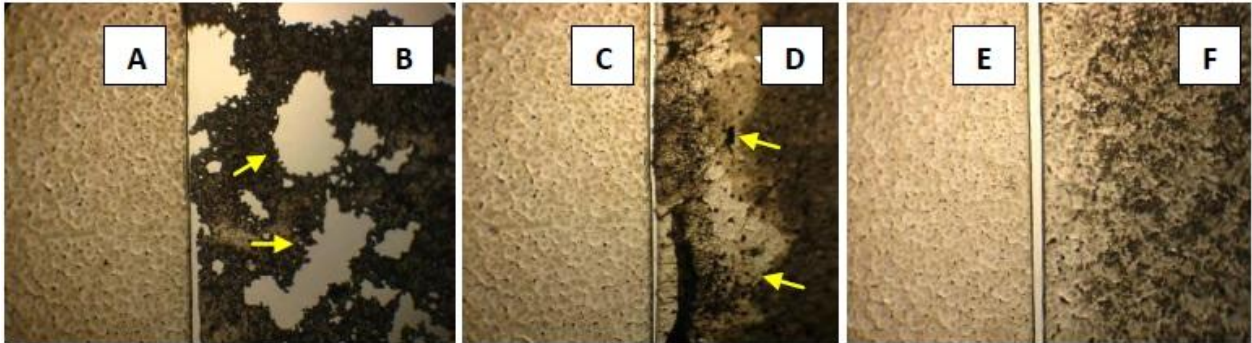
**Figura 21 – MEV das blendas de PVC/PCL em 3:1. A) original (4000X); B) biotratado por *Aspergillus fumigatus* (400X); C) biotratado por *Aspergillus fumigatus*/*Phanerochaete chrysosporium* (2000X). Retirado de Campos, 2004.**

Na micrografia da blenda original (A) são visualizadas pequenas crateras oriundas da fabricação da mesma, enquanto na micrografia B observam-se microdomínios e heterogeneidades na superfície, e na C grandes domínios em relevo e formação de bolhas esparsas por toda a superfície do polímero. Apesar das micrografias das blendas PVC/PCL 3:1 estarem em resoluções diferentes, nota-se que quando o material sofre a ação de ambos os fungos simultaneamente, os resultados são mais favoráveis à degradação do polímero (CAMPOS, 2004)

Duas linhagens de *Pleurotus sp* foram aplicadas na degradação de PET, polímero sintético de difícil degradação que se encontra em abundância em aterros, resultando em alterações na estrutura do mesmo, perda de massa, redução da viscosidade intrínseca, produção de enzimas ligninolíticas e produção de biomassa, quando o material foi submetido à condições ótimas de crescimento controladas rigorosamente (SILVA, 2009a).

A eficiência de degradação de filmes poliméricos de PVC e PCL utilizando a linhagem *Phanerochaete chrysosporium* CCB 478 e um consórcio padrão de espécies fúngicas, dentre as quais estavam *Aspergillus niger* (ATCC 9642), *Penicillium funiculosum* (ATCC 11797), *Chaetomium globosum* (ATCC 16021), *Trichoderma virens* (ATCC 9645) e *Paecilomyces variotti* (ATCC 16023), foi avaliada mediante análises de perda de massa, coloração, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo que ao final das análises observou-se que, com relação ao PVC, as amostras biotratadas obtiveram uma perda de massa insignificante e que o ascomiceto *Chaetomium globosum* foi o único capaz de colonizar a superfície desses filmes. Em relação ao PCL, foi constatado que degradação de seus filmes foi mais eficiente pelo consórcio do que pelos micro-organismos isolados, com o fungo *Chaetomium globosum*

degradando os filmes. Não houve crescimento de *Phanerochaete chrysosporium* em ambos os filmes (VIVI, 2011). A Figura 22 mostra alguns resultados do biotratamento com o consórcio de fungos sobre os filmes de PCL.



**Figura 22 – Micrografias ópticas de filmes de PCL: (A, C e E) original (sem tratamento) e (B, D, F) depois de sofrerem biodegradação pelo consórcio de fungos filamentosos, após biotratamento de 20 dias. (B) formação de poros, (D) adesão de hifas e (F) pigmentos. As setas indicam estruturas fúngicas aderidas à superfície. Aumento de 20x. Retirado de VIVI, 2011.**

Outras espécies de fungos que vem sendo bastante analisadas na degradação de compostos poliméricos são os ascomicetos do gênero *Aspergillus*, como o *A. versicolor*, que vem mostrando um potencial significativo na eficiência de biodegradação de solo contaminados com petróleo (PEREIRA; LEMOS, 2003). Macedo e Berbet (2002) avaliaram a capacidade degradadora de nove linhagens de fungos filamentosos isolados de um solo contaminado com petróleo, dentre os quais cinco espécies eram do gênero *Aspergillus* (*Aspergillus terreus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus niveus* e *Aspergillus niger*). Entre todos os fungos analisados o *Aspergillus versicolor*, obteve uma maior eficiência de degradação, em um ensaio realizado com adição de 106 conídeos/g de solo e 50% da capacidade de campo, a 30°C.

Esses fungos tem papel importante na decomposição de matéria vegetal, através da síntese de enzimas celulolíticas ou celulases, que são essenciais na degradação de polímeros, possuindo grande importância no mercado biotecnológico, participando em 20% do mercado mundial de enzimas, junto com as pectinases e hemicelulases (SILVA, 2008). No trabalho de Auer e colaboradores (2006) são abordados alguns fungos degradadores de uma espécie de pinheiro, através da ação das celulases, onde os principais gêneros presentes foram *Pestalotia*, *Trichoderma* e *Penicillium*. Estes dois últimos gêneros são os que mais se destacam na síntese da

enzima em questão, juntamente com o gênero *Aspergillus*. Em Silva (2008), onde vários fungos filamentosos foram submetidos à diferentes meios de cultivo a fim de testar a atividade enzimática dos mesmos, o gênero que mostrou melhor adaptação foi o *Aspergillus*.

Scherer e colaboradores (1999) verificaram a atividade enzimática produzida por *Aspergillus fumigatus* na biodegradação de polímeros sintéticos e naturais, como PHB, PCL e o copolímero PHB-V. Os três tipos de materiais poliméricos sofreram degradação microbiológica, mas cada um à uma taxa diferente, devido à influência da conformação e estrutura da cadeia polimérica na atividade das hidrolases.

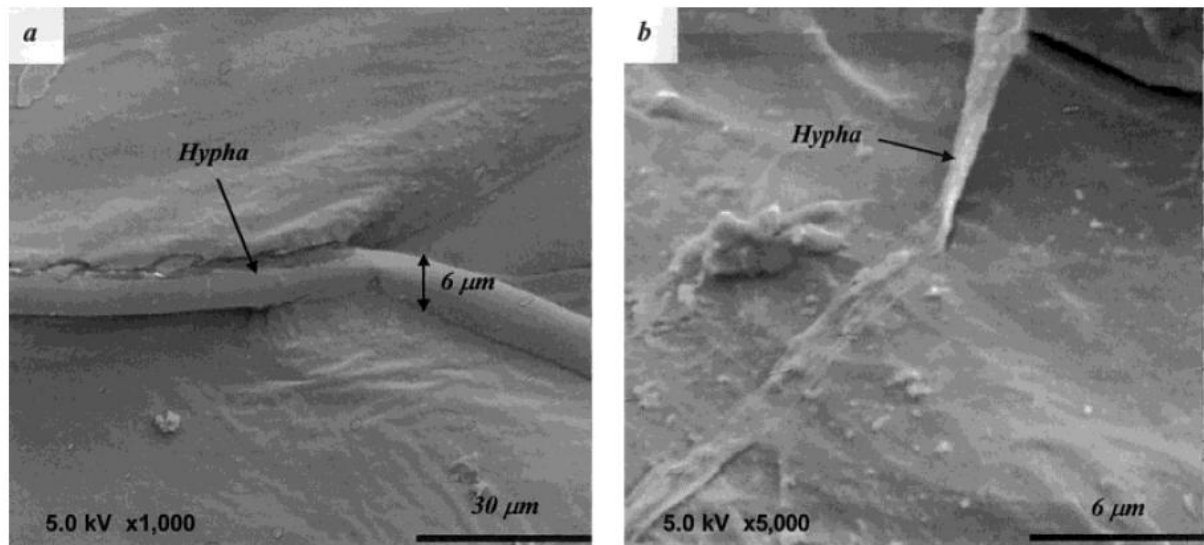
Na biodegradação de PHB foi utilizada farinha de madeira de *Pinus elliotti*, um resíduo agroindustrial, nas proporções de 10% e 40% em massa para adequar a biodegradabilidade do biopolímero aos ambientes naturais. Os resultados indicaram que tal mistura é favorável à aplicação em embalagens descartáveis, salvo que os compósitos PHB/madeira apresentaram maior biodegradabilidade do que o PHB puro, pois a farinha de madeira faz com que o polímero absorva maior umidade. A umidade é um atrativo para os micro-organismos, especialmente os fungos filamentosos, o que aumentou a velocidade de degradação deste “novo” polímero na natureza (CARASCHI et al., 2002)

No trabalho de Lee e colaboradores (2005), estudou-se a biodegradação de PHB por fungos coletados de diferentes tipos de ambientes, incluindo ar, raízes de plantas, solo de fazenda, solo de jardim e folhas em decomposição. No total, foram isolados 105 fungos, sendo que a maioria, pertencente aos gêneros *Aspergillus* e *Penicillium*, se mostrou ser eficiente na biodegradação de PHB, o que justifica seu papel de degradador de polímeros orgânicos na natureza. Os ambientes contendo solo foram os que apresentaram melhores resultados de biodegradação, pois se trata dos ambientes mais ricos em micro-organismos decompositores, envolvendo também a atividade de bactérias.

O gênero *Penicillium* também é alvo de estudos de biodegradação, relacionados à degradação de substâncias variadas, que incluem herbicidas, derivados do petróleo e alguns polímeros. Weiland e colaboradores (1995) também utilizaram tratamentos prévios no PE para reduzir seu peso molecular, favorecendo a biodegradação. Em seu trabalho, o material polimérico sofreu oxidação térmica antes de ser incubado por 5 semanas com as espécies *P. funiculosum*, *A. niger*, *Paecilomyces variotii* e *Gliocladium virens*, que provocaram fraturas e erosão na superfície do polímero, além de incrustações das hifas nos filmes dos mesmos.

Yamada-Onodera e colaboradores (2001) utilizaram a estirpe *P. simplicissimum* YK na degradação biológica do polietileno (PE), polímero conhecido pela sua elevada recalcitrância. A biodegradabilidade do material foi avaliada sob três condições: biotratamento direto, radiação UV seguida de biotratamento e tratamento ácido seguido de biotratamento, sendo que a maior biodegradabilidade, após esses processos, se deu devido ao aparecimento de grupos funcionais carboxilas, o que ajudou na ação do micro-organismo. Estes resultados mostraram que mostram que apesar do PE ser um material de difícil degradação por via biológica, quando são pré-tratados, se tornam um material menos resistente e apropriado para a aplicação na biodegradação.

O uso por Volke-Sepúlveda (2001) da estirpe *P. pinophilum* na biodegradação de um tipo de PE, o polietileno de baixa densidade (PEBD), aliado à ação do *A. niger*, também causou resultados positivos na biodegradação das moléculas de PE. O material polimérico primeiramente foi submetido à oxidação térmica, e posteriormente, o material foi incubado com tais fungos em meio com etanol e em meio sem. Ao fim do experimento, averiguou-se que os micro-organismos tiveram melhor atividade em meio com etanol (Figura 23), onde ambos tiveram bons níveis de degradação. No entanto, o fungo *P. pinophilum* mostrou melhor adaptação no processo de biodegradação do PEBD, provavelmente porque possui maior grau de inespecificidade em seu sistema enzimático, capaz de despolimerizar materiais ligninolíticos, agindo da mesma maneira em outros polímeros.



**Figura 23 – Micrografias de MEV do crescimento dos fungos sobre a superfície do PEBD, onde mostra as hifas do *A. niger* aderidas ao material nos diferentes meios de incubação, a) com etanol; b) sem etanol. Retirado de VOLKE-SEPÚLVEDA et al., 2001.**

A partir disso, nota-se que é válida a aplicação de um pré-tratamento à materiais mais resistentes à biodegradação, como o PE e PP. O mesmo foi feito por Rosa e colaboradores (2000) com os polímeros PHB e PCL, através de uma prévia compressão térmica, que altera as propriedades do material através da moldagem à quente, seguido da imersão do material em um pool de fungos contendo: *P. pinophilum*, *A. niger*, *Chaetomium globosum*, *Aerobasidium pullulans* e *Gliocadium virens*. A partir deste experimento, percebeu-se que esta técnica favoreceu a biodegradação apenas do PHB, não apresentando resultados para o PCL.

A biodegradação do polímero PLA e outros polímeros que possuem o ácido lático em sua composição, como o copolímero PLGA, foi estudada utilizando 14 linhagens de fungos filamentosos, sendo que todos os fungos submetidos à análise responderam positivamente à colonização das superfícies poliméricas, sendo que os fungos *Penicillium roqueforti* e *Fusarium moniliforme* mostraram ser mais aptos a degradar os oligômeros de PLA e PLGA, pois conseguiram assimilar o material, além de consumir a fonte de nitrogênio do meio. Posteriormente, verificou-se que o *F. moniliforme* foi o único organismo capaz de crescer sobre a superfície do polímero e penetrá-lo, dessa forma causando maiores danos ao material, o que torna este fungo o mais indicado para ser usado na biodegradação deste polímero (TORRES et al.,

1996). Este estudo serve de base para estudos que se aprofundem mais sobre tais linhagens fúngicas na biodegradação de PHAs.

Franchetti e Muniz (2002) testaram a biodegradabilidade de filmes de PVC, que são materiais muito utilizados nas embalagens de alimentos e outros produtos, contribuindo para o gradual acúmulo de plásticos, uma vez que estes resíduos já ocupam cerca de 20% do volume de resíduos encontrados em lixões municipais. Em seu trabalho, os filmes de PVC foram incubados em meio líquido com chorume coletado em aterros, por um período de 3 meses. Os filmes biotratados, que antes se apresentavam transparentes e flexíveis, se apresentaram esbranquiçados, rígidos e enrugados, denotando mudanças bruscas em suas propriedades mecânicas e físico-químicas. Além disso, o meio líquido de chorume continha grande quantidade de material gelatinoso, caracterizando a presença de biofilmes.

Foram avaliados os comportamentos das blendas PVA/PVC, PVA/PCL, PVC/PCL e PP/PCL quando inseridos em meios com micro-organismos de solo e chorume. Analisou-se que no solo as blendas sofreram biodegradação oxidativa, e a taxa de degradação foi maior do que quando sujeitas ao chorume, devido à mudança no sistema microbiano. Como resultado, obteve-se que mesmo PVA e PVC sendo sintéticos, quando combinados em uma blenda, o PVA favorece a degradação do PVC. O mesmo ocorre nas blendas que compreendem uma parcela biodegradável e uma não biodegradável, como PVA/PCL, PVC/PCL e PP/PCL, as quais tem sua biodegradação aumentada em função do PCL. A partir disso, nota-se que os grupos ésteres presentes no PVA e PCL aumentam a biodegradabilidade do material, o que leva à sugestão de aplicação de filmes contendo PCL no mercado de embalagens (CAMPOS, 2008),

Outro estudo interessante, realizado recentemente envolvendo outro importante fungo filamentosos, o *Mucor*, foi o de Grisa et al. (2011), onde foram estudadas a degradação química e biológica de filmes de poli (cloreto de vinila) flexível (PVC-f), antes e após 330 dias de disposição, no aterro São Giacomino na cidade de Caxias do Sul. Neste trabalho, as amostras foram avaliadas antes e depois da disposição no aterro, através de análises térmica, estrutural e morfológica. Após todas as avaliações, constatou-se que as amostras de PVC-f dispostas no aterro sanitário (PVC-fa), apresentaram um único evento de perda de massa, em relação ao PVC-f não degradado ou virgem (PVC-fv) e uma maior % de perda de massa e de mudanças estruturais Além disso, através de técnicas de microscopia pode-se avaliar aspectos importantes do fenômeno de biodegradação do polímero, como a presença de fissuras e erosão da superfície.

Tais fissuras, decorrentes da biodegradação do PVC, possivelmente podem ser consideradas a fase inicial do processo, enquanto a bioerosão do polímero se propaga na superfície do polímero aterrado, pela ação dos fungos presentes no meio. Dentre os micro-organismos encontrados na superfície do material estavam a levedura *Rhodotorula spp* e fungo filamentosos *Mucor spp*. As espécies do gênero *Mucor*, primeiro fungo termófilo a ser isolado (GOMES, 2007), constituem um grupo de microrganismos responsáveis pela produção de várias enzimas como amilases, lipases, pectinases e proteases que degradam a matéria orgânica presente no meio. Tal pesquisa é muito interessante sob o ponto de vista ambiental e tecnológico uma vez que, mesmo com o uso de agentes de proteção, o PVC flexível degrada, pós-uso, se disposto em um sistema do tipo Aterro Sanitário. (GRISA et al., 2011).

Estudo envolvendo o uso de aditivos em polímeros foi realizado por Coelho e colaboradores (2008), o qual avaliou a biodegradação da blenda PHB-V/amido anfótero na proporção de 75:25, utilizando duas linhagens dos fungos *Phanerochaete chrysosporium* e *Talaromyces wortmannii*. A partir do teste de Sturm, foi evidenciada a biodegradação da blenda em função do tempo, à medida que surgiram grupos carboxílicos terminais em sua composição, destacando que a mesma foi totalmente biodegradada em um mês. O aparecimento de novos grupos funcionais mudou sua simetria cristalina, o que acarretou na redução da resistência mecânica do material, logo a adição de amido anfótero aumentou a biodegradabilidade do material.

Rosa e colaboradores (2002) utilizaram solo de compostagem, fornecido pela Usina de Compostagem de Araraquara - SP, com o objetivo de compreender melhor o comportamento de três polímeros considerados biodegradáveis: poli- $\beta$ -(hidroxibutirato) (PHB), poli- $\beta$ -(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V) e o poli-( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). Os resultados mostraram que o PHB degradou mais rápido que os dois outros polímeros, provavelmente por causa da sua estrutura química que pode ser atacada mais facilmente pelos micro-organismos presentes no solo, como fungos e bactérias. Em contrapartida o PCL foi polímero que apresentou uma biodegradação menos acentuada, podendo ser explicada, principalmente, pela sua estrutura formada por grupos  $\text{CH}_2$  que apresentam uma maior força de ligação, à ausência de carbonos terciários.

Zaikov e Gumargalieva (2010) avaliaram a cinética do crescimento de biomassa na superfície de vários materiais poliméricos, como celofane, celulose, PET, PE, PTFE (conhecido no mercado como Teflon), PMMA e PA. Tais polímeros sofreram a ação dos fungos *Aspergillus*

*niger*, *Aspergillus terreus*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium chrisogenum* e *Penicillium cyclopium*. Em uma análise a curto prazo, concluiu-se que a estabilidade do material depende da força de adesão, quantidade de biomassa e as taxas de clivagens das ligações acessíveis às enzimas. Como exemplo, em uma amostra de polietileno notou-se a rápida colonização da superfície, onde o *A. niger* apresentou maior eficiência na adesão. Nesse sentido, o estudo da cinética de crescimento de micro-organismos sobre materiais poliméricos pode ser um meio de criar modelos matemáticos para avaliar a biodegradação.

Lugauskas e colaboradores (2003) investigaram a degradação fúngica de cerca de 250 materiais poliméricos de diferentes composições, por 9 anos, sendo que o ambiente à céu aberto foi o mais propício à biodegradação, mesmo sendo o meio que sofreu maiores variações das condições ambientais, seguido pela adega e pelo container. Entre as espécies de fungos filamentosos mais frequentes na superfície dos materiais poliméricos degradados estavam *Aureobasidium pullulans*, *A. niger*, *A. versicolor*, *Cladosporium cladosporioides*, *Paecilomyces sulphurellus*, *Trichoderma viride*, *Ulocladium atrum* e *Penicillium* spp.

### **3.3.2. Vantagens e Desvantagens da Biodegradação por Fungos Filamentosos**

O grave problema ambiental causado pelo elevado volume de resíduos plásticos em lixões e aterros municipais tem incentivado pesquisas de biodegradação destes materiais, de forma que estudam-se os micro-organismos mais aptos a degradar polímeros. Devido ao amplo espectro de espécies possíveis de serem aplicadas em processos de biodegradação, existe uma crescente busca por enzimas específicas, que sejam mais apropriadas para o emprego na biodegradação de materiais poliméricos de vários gêneros. Neste contexto, os fungos filamentosos, em função de suas características morfológicas e bioquímicas, se destacam em processos de biodegradação e biorremediação (SASEK et al., 2006; RODRIGUES, 2007; VIVI, 2011).

Os fungos são excelentes biodegradadores de uma vasta diversidade de compostos, devido a alguns atributos que os distinguem de outros micro-organismos, assim, estão cada vez apresentando mais resultados positivos em processos de biodegradação e biorremediação. Isso se explica, pois estes organismos possuem uma grande capacidade de se adaptar a diferentes habitats e necessidades nutricionais, produzindo uma grande quantidade de enzimas capazes de



degradar diversos materiais, quebrando moléculas complexas como lignina, celulose, pectina, proteínas e outros polímeros (LACERDA et. al., 2007).

As vantagens que os fungos filamentosos possuem sobre outros micro-organismos, quanto à capacidade de biodegradação de substâncias, são muitas. Primeiramente, seu modo de crescimento é diferenciado, o qual consiste no alongamento e ramificação das hifas através de indução quimiostática em direção à fonte de carbono orgânico. Este crescimento micelial confere a eles grande vantagem na competitividade pelo substrato em comparação aos organismos unicelulares, como as bactérias e leveduras, pois à medida que colonizam o material, secretam baterias de enzimas degradadoras. Desta forma, o contato superficial com o contaminante é amplo, aumentando sua biodisponibilidade e, conseqüentemente, podendo ter sua biodegradação aumentada. Ao colonizarem o composto, os fungos não só dominam sua superfície, mas também conseguem penetrar no material com suas hifas, complementando a ação química causada pelas enzimas extracelulares. Esta alta taxa de superfície dos filamentos maximiza o contato mecânico e químico entre o substrato e o organismo (BENNET et al., 2002; ESPOSITO; AZEVEDO, 2004; JOBARD et al., 2010; LEITÃO, 2009 apud VIVI, 2011).

Outro fator é o sistema enzimático destes organismos, produzido em resposta às condições de limitação de nutrientes. A natureza extracelular das enzimas degradativas permite a degradação de substratos insolúveis e complexados aos solos, além de os tornarem tolerantes a altas concentrações de substâncias tóxicas, fato que não seria possível se os fungos tivessem que digerir tais substâncias dentro das células. Além disso, o sistema enzimático dos fungos é inespecífico, o que os confere a possibilidade de degradação de poluentes orgânicos ou mistura deles. Por essas razões, quando comparados às leveduras, os fungos filamentosos são menos sensíveis às variações de nutrientes, aeração, pH e temperatura, podendo crescer em habitats inóspitos e ambientes extremos, locais sob condições de estresse ambiental, o que também limita o crescimento bacteriano (BENNET et al., 2002; DUPONT et al., 1998; SILVA, 2009b).

Porém, apesar de todas as vantagens supracitadas, que caracterizam os fungos filamentosos como potenciais agentes em processos de biodegradação, são as bactérias que ainda recebem maior destaque, pois, em comparação com os demais, assimilam maior quantidade de nutrientes, especialmente as fontes de carbono, durante um menor período de tempo. Além disso, a velocidade de crescimento das bactérias, se comparado a dos fungos e leveduras, é maior, principalmente quando as condições de cultivo são apropriadas para o crescimento de toda a

microbiota presente no ambiente. Dessa forma, é possível dizer que as bactérias só serão preteridas em casos onde as condições favoreçam outro tipo de microrganismo (OLIVEIRA et al., 2008).

#### **4. CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Estudos relacionados a processos de biodegradação vêm sendo desenvolvidos com intuito de minimizar o crescente acúmulo de materiais poliméricos, visando dessa forma a preservação do meio ambiente. O uso desta e de outras “tecnologias verdes” está amplamente inserido no contexto atual, visto que ações visando um menor impacto possível no meio estão sendo largamente difundidas.

Nesse contexto, os polímeros biodegradáveis surgem com intuito de gerar resíduos que degradem com maior velocidade, sendo dessa forma menos agressivos ao meio ambiente. Porém, devido ao custo elevado e à flexibilidade limitada, essa técnica ainda é preterida quando comparadas a outras, como a reciclagem. Para contornar essas desvantagens, surgem misturas físicas de dois ou mais polímeros, denominadas blendas poliméricas, que se destacam pela ampla faixa de razão custo/benefício. Tais misturas tem a finalidade de obter um material de características físicas, químicas e físico-químicas diferenciadas, combinadas de modo a conservar as vantagens de cada polímero, propiciando assim um melhor desempenho e um melhor custo para o produto final.

A variedade de micro-organismos existentes no planeta capazes de realizar a biodegradação é grande, sendo que muitos vem sendo isolados e estudados a fim de descobrir espécies que produzem enzimas específicas capazes de degradar determinados materiais. Como importante exemplo desses micro-organismos se encontram os fungos filamentosos. Dentre todas suas características, que lhes colocam em posição favorável aos demais micro-organismos, encontram-se a capacidade de se adaptarem a condições extremas e de produzirem grande quantidade de enzimas capazes de degradar complexas moléculas de diferentes materiais. Tais características aliadas a diversos outros fatores tornam os fungos filamentosos potenciais agentes de preservação do ambiente, especialmente no que diz respeito à biodegradação.

Mas é importante salientar que, apesar de vários autores compilarem em seus trabalhos diferentes espécies fúngicas capazes de degradar materiais poliméricos, pesquisas sobre esse tema ainda são escassas, fazendo-se necessário que haja um incremento de estudos relacionados a processos de biodegradação. Além disso, o incentivo a substituição de polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis se faz extremamente necessário visto que, apesar de seu emprego no mercado ainda não ser significativo, esta é uma tendência a ser seguida, uma vez que seus resíduos gerados são de curta duração representando uma solução parcial para o acúmulo de materiais que possam levar a um desequilíbrio ambiental.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, LENI. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1 ed. Barueri: Manole, 2007. 270 p.

AKMAL, D.; AZIZAN, M. N.; MAJID, M. I. A. Biodegradation of microbial polyesters P(3HB) and P(3HB-co-3HV) under the tropical climate environment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 513-518, 2003.

ALMEIDA, D. G.; SILVA, M. G. C.; SOUZA, F. S.; SILVA, D. D. L.; MACIEL, C. C. S.; TAKAKI, G. M. C.; GUSMÃO, N. B. **Produção de celulase, polifenoloxidase e tanase por fungos filamentosos**. In: Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão – JEPEX, IX, 2009, Recife. Disponível em: < [http://www.eventosufrpe.com.br/jepex2009/cd/lista\\_area\\_02.htm](http://www.eventosufrpe.com.br/jepex2009/cd/lista_area_02.htm)>. Acesso realizado em 15 de novembro de 2011.

ALVES, C. J. **Desenvolvimento de metodologia de ensaios para avaliação comparativa do envelhecimento de borrachas nitrílicas expostas à diversas condições de temperatura e ambiente**. 2005. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ASRAR, J.; GRUYS, K. J. Biodegradable Polymer (Biopol). In: DOI, Y.; STEINBÜCHEL, A. (eds). **Biopolymers**. Weinheim: Wiley/VCH, 2002. v. 4. p. 53-90.

AUER, C. G.; GHIZELINI, A. M. PIMENTEL, I. C.; BIZI, R. M. Fungos em acículas da serapilheira de *Pinus Taeda* L. em povoamentos com diferentes idades. **Floresta**, Curitiba – PR, v. 36, n. 3, p. 433-438, set./dez. 2006.

AZEVEDO, J. L. Fungos: Genética e melhoramento de fungos na biotecnologia. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, ano 1, n. 1, p. 12-15, maio 1997.

BALAN, D. S. L.; MONTEIRO, R. T. R. Descolorization of textile indigo dye by ligninolytic fungi. **Journal of Biotechnology**. v. 89, Issues 2-3, p. 141-145, ago. 2001.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros bioreabsorvíveis na engenharia de tecidos. **Polímeros**, v.15, n.1, p. 13-21, 2005.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da Biodegradação em Solo Simulado de Poli( $\epsilon$ -caprolactona), Acetato de Celulose e suas Blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 26, n. 1, p. 43-47, 2007.

BATISTA, M. A. J. **Síntese de poliésteres e caracterização de revestimentos poliéster/melamina após degradação em intemperismo acelerado**. 2004. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

BENNET, J. W.; WUNCH, K. G.; FAISON, B. D. Use of Fungi Biodegradation. In: HURST, C. J. **Manual of Environmental Microbiology**. 2 ed. Washington, D. C.: ASM Press, 2002. Cap 87. p. 960-971.

BLASS, A. **Processamento de Polímeros**, Editora da UFSC, Florianópolis, 1988.

BOHLMANN, G. M. General Characteristics, Processability, Industrial Applications and Market Evolution of Biodegradable Polymers. In: BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Shrospire: Rapra Techonology, 2005. cap. 6. p. 183-218.

BOHLMANN, G. M. General Characteristics, Processability, Industrial Applications and Market Evolution of Biodegradable Polymers. In: BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. Shrospire: Rapra Techonology, 2005. Cap. 6. p. 183-218.

BOHMERT, K.; BALBO, I.; STEINBÜCHEL, A.; TISCHENDORF, G.; WILLMITZER, L. 2002. Constitutive Expression of the Ketothiolase Gene in Transgenic Plants. A Major Obstacle for Obtaining Polyhydroxybutyrate-Producing Plants. **Plant Physiol**, v. 128, p. 1282-1290, 2002.

CALLISTER Jr, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., 2002. 589 p.

CAMPOS, A. **Blendas de PVC/PCL foto/termo e biotratadas com fungos de solo (*Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus*)**. 2004. 126 f. Dissertação (Mestre em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

CAMPOS, A. **Degradação de Blendas Poliméricas por Microorganismos de Solo e de Chorume**. 2008. 132 f. Tese (Doutorado em Microbiologia Aplicada) – Instituto de Biociências, Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 183 p.

CARASCHI, J. C.; RAMOS, U. M.; LEÃO, A. L. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedade e degradação. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1609-1614, 2002.

CHAGAS, E. P., DURRANT, L. R. Decolorization of azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleurotus sajorcaju*. **Enzyme and microbial technology**, v. 29, p. 473-477, 2001.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p.1273-1335, 1998.

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. A Biodegradabilidade da Blenda de Poli( $\beta$ -Hidroxibutirato-co-Valerato)/Amido Anfótero na Presença de Micro-organismos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 3, p. 270-276, 2008.

COSTA, K. C. F. **Estudo da degradação de polímeros sintéticos de importância industrial por linhagens fúngicas**. 2001. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Departamento de Ciências de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

COUTINHO, B. C.; MIRANDA, G. B.; SAMPAIO, G. R.; DE SOUZA, L. B. S.; SANTANA, W. J.; COUTINHO, H. D. M. A importância e as vantagens do polihidroxibutirato (Plástico biodegradável). **Revista Holos**, Rio Grande do Norte, v. 3, n. 20, p. 76-81, dez. 2004.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2009. v. 1, 286 p.

DEACON, J. W. **Modern Mycology**. 3 ed. United Kingdom: Blackwell Science, 1997. 303 p.

DIAS, A. E. X. O. Biorremediação de áreas afetadas por resíduos sólidos tóxicos. In: SISINNO, C. L. S.; OLIVEIRA, R. M. **Resíduos sólidos, ambiente e saúde: uma visão multidisciplinar**, 1 ed. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2000. p. 79-98.

DRUMOND, W. S.; WANG, S. H.; MOTHE, C. G. Síntese e caracterização do copolímero poli (ácido lático-b-glicol etilênico). **Polímeros**. v.14, n.2, p. 74-79, 2004.

DUPONT, R. R.; BRUELL, C. J.; MARLEY, M. C.; DOWNEY, D. C.; NORRIS, R. D.; HULLING, S. G.; PIVETS, B. **Biorremediation**. Annapolis: American Academy of Environmental Engineers and USEPA. 1998. 596 p.

EL-ENSHASY, H.A. Filamentous fungal cultures: process, characteristics, products and applications. **Elsevier**. p. 241-265. 2007

ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J. L. Introdução. In: ESPOSITO, E; AZEVEDO, J. L. **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia**. Caxias do Sul: Educs, 2004. Introdução. p. 9-11.

FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M., FARIA, L. I. L. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polímeros**, São Carlos, v. 17, n.1, p. 5-9, 2007.

FARIA, A. U. **Biodegradação de Polipropileno (PP), de Polihidroxibutirato (PHB) e da blenda PP/PHB 1:1 por Microorganismos de Rio Poluído e Efluente Bruto de Refinaria de Petróleo**. 2009. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

FARIA, A. U.; FRANCHETTI, S. M. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxiбутирато) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 141-147, 2010.

FLEMMING, H.-C. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, v. 59, p. 309-315, 1998.

FRANCHETTI, S. M. M.; MUNIZ, D. K. Interação entre Filmes de PVC e Chorume Enriquecido com Meio Mineral. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 69, n. 3, p. 103-107, jul./set. 2002.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros Biodegradáveis: uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, Rio Claro, v. 29, n.4, p. 811-816, 2006.

FRANCISCO Jr., W. E.; FRANCISCO, W. Proteínas: Hidrólise, precipitação e um tema para o ensino de química. **Química Nova na Escola**. n. 24, p. 12-16, nov. 2006.

FUZARI Jr, G. C. **Obtenção e caracterização de filmes de PHB e de blendas de PHB com borracha natural**. 2008. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

GALVAGNO, M. A.; FORCHIASSIN F. Fisiologia dos fungos: crescimento, morfologia e diferenciação. In: ESPOSITO, E; AZEVEDO, J. L. (Orgs) **Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia**. Caxias do Sul: EducS, 2004. Cap. 3. p. 91-122.

GARCIA-CRUZ, C.; FOGGETTI, U.; SILVA, A. N. Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção. **Química Nova**, v. 31, n.7, p. 1800-1806, 2008.

GOMES, E.; GUEZ, M. A. U.; MARTIN, N.; SILVA, R. Enzimas Termoestáveis: Fontes, Produção e Aplicação Industrial. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 136-145, 2007.

GONÇALVES, S. P. C. **Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação de micro-organismos de solo**. 2009. 157 f. Tese (Doutorado em Microbiologia Aplicada) – Instituto de Biociências, Campus Rio Claro, Universidade Estadual Paulista. Rio Claro.

GORNI. A. A. **Introdução aos plásticos**. 10 de set. de 2003. Disponível em: <<http://www.gorni.eng.br/intropol.html>>. Acesso realizado em 07 de set. de 2011.

GRISA, A. M. C.; SIMIONI, T; CARDOSO, V.; ZENI, M.; BRANDALISE, R. N.; ZOPPAS, B. C. D. A. Degradação Biológica do PVC em Aterro Sanitário e Avaliação Microbiológica. **Polímeros**, v. 21, n. 3, p. 210-216, 2011.

HUANG, S. J.; ELDEMAN, P.G. An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymers. In: SCOTT, G.; GILLEAD, D. **Degradable Polymers: Principles and applications**. London: Chapman & Hall, 1995. Cap 2. p.18-28.

IWAMOTO, A.; TOKIWA, Y. Enzymatic degradation of plastics containing polycaprolactone. **Polymer Degradation and Stability**, v. 45, p. 205-213, 1994.

JAMES, T. Y.; O'DONNELL, K. **Zygomycota**: Microscopic 'Pin' or 'Sugar' Molds. Disponível em: < <http://tolweb.org/Zygomycota> >. Acesso realizado em: 10 de out. de 2011.

JOBARD, D.; RASCONI, S.; SIME-NGANDO, T. Diversity and functions of microscopic fungi: a missing component in pelagic food webs. **Aquatic Sciences**, v. 72, p. 255-268, 2010.

KRZAN A. et al. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2819-2833, 2006.

LACERDA, L. K. V.; GOMES, R. B.; BUARQUE, H. L. B.; MUNIZ, C. R.; ARAÚJO, S. F. Estudo morfofisiológico de fungos filamentosos em efluentes de uma indústria têxtil localizada na região metropolitana de Fortaleza/CE. In: II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação, 2007, João Pessoa. **Anais II CONNEPI**. João Pessoa, 2007.

LAPASIN, R.; PRIEL, S. **Rheology of Industrial Polysaccharides**: Theory and applications. Gaithersburg: Aspen Publishers. 1999. 620 p.

LEATHERS, T. D.; GOVIND, N. S.; GREENE, R. V. Biodegradation of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by a Tropical Marine Bacterium, *Pseudoalteromonas* sp. NRRL B-30083. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 8, n. 3, p. 119-124, jul. 2000.

LEE, K. M.; GILMORE, D. F.; HUSS, M. J. Fungal Degradation of the Bioplastic PHB (Poly-3-hydroxy-butyric acid). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 13, n. 3, p. 213-219, jul. 2005.



LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 3 ed., 2002, 975.

LEVIN, L.; VIALE, A.; FORCHIASSIN, A. Degradation of organic pollutants by the white rot basidiomycete *Trametes trogii*. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 52, p. 1-5, jul. 2003.

LOGUERCIO-LEITE, C.; GROPOSO, C.; DRESCHLER-SANTOS, E. R.; FIGUEIREDO, N. F.; GODINHO, P. S.; ABRÃO, R. L. A particularidade de ser um fungo – Constituintes Celulares. **Biotemas**. Florianópolis, SC, v. 19, n. 2, p. 17-27, Jun. 2006.

LOPES, R. P.; ABREU, L. M.; PFENNING, L. H.; NASCENTES, C. C.; AUGUSTI, R.; TAKAHASHI, J. A. Biodegradação do tiametoxam em meio aquoso por fungos filamentosos. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia. **Anais da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2007.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros**. Brasil: E-papers, 1 ed., 2001. 366 p.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVASAUCEDO, J. E. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v. 73, p. 429-442, 2008.

LUGAUSKAS, A. LEVINSKAITÈ, L.; PECIULYTÈ, D. Micromycetes as deterioration agents of polymeric materials. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 52, p. 233-242, 2003.

MACEDO, R. C.; BERBERT, V. H. Biorremediação de solos impactados por óleo cru utilizando fungos filamentosos. In: Jornada de Iniciação Científica do CETEM, XI, 2002, Rio de Janeiro. **Anais da XI Jornada de Iniciação Científica**. Rio de Janeiro : CETEM, 2002.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. **Microbiologia de Brock**. 12 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

MALHEIROS, S. M. P.; PAULA Jr, D. R. Utilização de Resíduos Agroindustriais no Processo de Compostagem. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19, 1997, Foz

do Iguaçu. **Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Foz do Iguaçu: ABES, 1997. p. 1897-1905.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2 ed., 1999. 191 p.

MARTINS, A. P. C. **Preparação e caracterização de biofilmes com aplicação para embalagens de alimentos**. Centro de Ciências Físicas e matemáticas – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. 14 p.

MARZZOCO, A.; TORRES, B. B.; **Bioquímica Básica**. 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2007. 386 p.

MEHROTRA, R. S.; ANEJA, K. R. **An Introduction to Mycology**. New Delhi: New Age International Publishers, 1990. 745 p.

MOTHÉ, C. G.; GUIMARÃES, M. J. O. A Estrutura da Indústria de Polímeros. In: ANTUNES, A. **Setores da Indústria da Química Orgânica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007. p. 89-125.

MÜLLER, R. J. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing. In: Steinbüchel A, editor. **Biopolymers**, v. 10. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 516 p.

NIKU-PAAVOLA, M.-L.; KARHUNEN, E.; SALOLA, P.; RAUNIO, V. Ligninolytic enzymes of the white-rot fungus *Phlebia radiata*. **Biochemical Journal**, v. 254, p. 877-884, 1988.

NOGUEIRA, J. S.; SILVA, A. L. B. B.; SILVA, E. O. Introdução a Polímeros. In: Semana de Química, 2, EFT-MT, 2000, Mato Grosso. **Anais II Semana de Química**. Mato Grosso, 2000, 27 p.

OLIVEIRA, S. D.; LEMOS, J. L. S.; BARROS, C. A.; LEITE, S. G. F. Emprego de Fungos Filamentosos na Biorremediação de Solos Contaminados por Petróleo: Estado da Arte. **Série Tecnologia Ambiental**, n. 45. 67 p. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Brasil: Editora Hemus, 2007. 348 p.

PALMISANO, A. C.; PETTIGREW, C. A. Biodegradability of Plastics. **BioScience**, v. 42, n. 9, p. 680-685, out. 1992.

PELCZAR Jr, M. J.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia: Conceitos e Aplicações**. 2 ed. São Paulo: Pearson Makron Books, 1997. v. 1.

PEREIRA, L. T. C.; LEMOS, J. L. S. Os Fungos Filamentosos, Uma Opção em Estudo para a Biorremediação II. In: Jornada de Iniciação Científica – CETEM/MCT, XI, 2003, Rio de Janeiro. **Anais da XI Jornada de Iniciação Científica**. Rio de Janeiro: CETEM, 2003. p. 1-11.

PLATT, K. D. **Biodegradable Polymers: Market Report**. Shropshire: Rapra Technology, 2006. 158 p.

PRADELLA, J. G C. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. Relatório Técnico nº 84396-205, Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP. São Paulo, 2006.

PREMRAJ, R.; DOBLE, M. Biodegradation of Polymers. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 4, p 186-193, abr. 2004.

RAMIS X.; CADENATO, A.; SALLA, J. M.; MORANCHO, J. M.; VALLE, A.; CONTAT, L.; RIBES, A. Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability. **Polymer Degradation and Stability**, Inglaterra, v. 86, p. 483-491, 2004.

RAPRA TECHNOLOGY. **Oxo-biodegradable plastics**. Disponível em: <<http://www.rapra.net/consultancy/biodegradable-plastic.asp>>. Acesso realizado em 15 de novembro de 2011.

REZWAN, K.; CHEN, Q.Z.; BLAKER; BOCCACCINI, A. R.; Biodegradable and Bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, p. 3413-3431, 2006.

RIBEIRO, V. F. **Estudo da Recuperação das Propriedades Mecânicas de Poliestireno Alto Impacto Reciclado Através da Incorporação de Borracha Termoplástica Tipo Estireno-Butadieno-Estireno**. 2008. 88 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Química) – Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo, 2008.

RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M.; ZAIAT, M.; SANTAELLA, S. T. Influência da glicose sobre o consumo de fenol por *Aspergillus niger* an 400 em reatores em batelada. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.12, n.2, p.222-228, 2007.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato), Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros**, v.11, n.2, p. 82-88, 2001.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. P. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. Itatiba, SP: Moara Editora, 2003. 112 p.

ROSA, D. S.; PENTEADO, D. F. CALIL, M. R. Propriedades Térmicas e Biodegradabilidade de PCL e PHB em um Pool de Fungos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 75-80, jun. 2000.

SASEK, V.; VITÁSEK, J.; CHROMCOVÁ, D.; PROKOPOVÁ, I.; BROZEK, J.; NÁHLÍK, J. Biodegradation of Synthetic Polymers by Composting and Fungal Treatment. **Folia Microbiologica**, v. 51, n. 5, p. 425-430, 2006.

SCHERER, T. M.; FULLER, R. C.; LENZ, R. W.; GOODWIN, S. Hydrolase activity of an extracellular depolymerase from *Aspergillus fumigates* with bacterial and synthetic polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, p. 267-275, 1999.

SCOTT, G. **Polymers and the environment**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. 132 p.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAAMED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 246-265, 2008.

SILVA, B. D. S. **Ação antimicrobiana de enzimas hidrolíticas produzidas por *Trichoderma asperellum* e imobilizadas em blendas de polímeros biodegradáveis**. 2011a. 83 f. Dissertação (Mestrado em Biologia) – Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

SILVA, E. M. **Biotransformação de Compostos Orgânicos**. Universidade Federal do Tocantins, Campus do Gurupi, 2011b. Disponível em: <[http://uftbiotec.com/documentos/cat\\_view/91-1o-semester-2011/92-biotransformacao-de-compostos-organicos](http://uftbiotec.com/documentos/cat_view/91-1o-semester-2011/92-biotransformacao-de-compostos-organicos)>. Acesso realizado em 13 de novembro de 2011.

SILVA, K. R. I. **Biodegradação de polietileno tereftalado (PET) por fungos ligninolíticos**. 2009a. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas.

SILVA, L. A. D. **Produção e Caracterização de Enzimas Celulásicas por *Aspergillus phoenicis***. 2008. 117 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola e do Ambiente) – Instituto de Ciências Básicas da Saúde, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SILVA, R. R. **Biorremediação de solos contaminados com organoclorados por fungos basidiomicetos em biorreatores**. 2009b. 186 f. Tese (Doutorado em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente) – Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo.

SINGH, B.; SHARMA, N., Mechanistic implications of plastic degradation, **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 93, p. 561-584, 2008.

SINGH, D.; CHEN, S. The white-rot *fungus* Phanerochaete chrysosporium: Conditions for the production of lignin-degrading enzymes. **Applied Microbiology**, v.81, p. 399-417, 2008.

SOARES, I. A.; FLORES, A. C.; MENDONÇA, M. M.; BARCELOS, R. P. BARONI, S. Fungos na Biorremediação de Áreas Degradadas. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 78, n. 2, p. 341-350, abr./jun. 2011.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R. Utilização de Fungos Basidiomicetes em Biodegradação de Efluentes Têxteis. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 2, n. 1, p. 121-139, jan./abr. 2009.

SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. New Jersey: John Wiley & Sons, 4 ed, 2006. 845 p.

SPYROS, A.; KIMMICH, R.; BRIESE, B. H.; JENDROSSEK, D. H. NMR Imaging Study of Enzymatic Degradation on Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). Evidence for Preferential Degradation of the Amorphous Phase by PHB Depolymerase B from *Pseudomonas lemoignei*. **Macromolecules**, v. 30, p. 8218-8225, 1997.

TERÇARIOLI, G. R.; PALEARI, L. M.; BAGAGLI, E. **O incrível mundo dos fungos**. São Paulo: Editora Unesp, 2010. 125 p.

TIEN, M.; KIRK, K.T. Lignin Peroxidase of *Phanerochaete chrysosporium*. In: Wood, Willis A.; Kellogg, Scott T., eds. **Methods in enzymology**-Biomass, part b, lignin, pectin, and chitin. San Diego, CA: Academic Press, 1988. v. 161, p. 238-249.

TORRES, A.; LI, S.; ROUSSOS, S.; VERT, M. Screening of Microorganismos for Biodegradation of Poly(Lactic Acid) and Lactic Acid-Containing Polymers. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 62, n° 7, p. 2393-2397. jul. 1996.

VIEGAS, C. P. R. **Estudo da Produção de Polihidroxialcanoatos (PHAs) por *Chromobacterium violaceum***. 2005. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VINAGRE, A. P.; ESPÓSITO, E. **Estudo da biodegradação de polímeros naturais**. In: IAU - II Simpósio Internacional UNICAMP, 2004, Campinas. **Anais**. Campinas: Brasil, 2004.

VINHAS, G. M.; ALMEIDA, Y. M. B.; LIMA, A. G. A.; SANTOS, L. A. Estudo das Propriedades e Biodegradabilidade de Blendas de Poliéster/Amido Submetidas ao Ataque Microbiano. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1584-1588, 2007.

VIVI, V. K. **Biodegradação de Filmes PVC e PCL por Fungos Filamentosos**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

VOLKE-SEPÚLVEDA, T.; SAUCEDO-CASTAÑEDA, G.; GUTIÉRREZ-ROJAS, M.; MANZUR, A.; FAVELA-TORRES, E. Thermally Treated Low Density Polyethylene Biodegradation By *Penicillium pinophilum* and *Aspergillus niger*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 305-314, 2002.

WEILAND, M.; DARO, A.; DAVID, C. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, p. 275-289, 1995.

YAMADA-ONODERA, K.; MUKUMOTO, H.; KATSUYAYA, Y.; SAIGANJI, A.; TANI, Y. Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. **Polymer Degradation and Stability**, v.72, p. 323-327, 2001.

ZAIKOV, G.; GUMARGALIEVA, K. Biodegradation of Polymeric Materials. Generalized Kinetic Data. **Chemistry and Chemical Technology**, v. 4, n. 3, 2010.

ZILBERMAN, I. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 1 ed. Canoas: Editora Ulbra, 1997, 107 p.