



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS - RIO CLARO



ECOLOGIA

VIVIANE DE CASSIA PEREIRA

**ESTUDOS DE FOTO TERMO E
BIODEGRADAÇÃO DE BLENDA DE
PEBD/PHB EM COLUNAS DE SOLO**

A large, abstract geometric pattern in shades of light blue and white, resembling a stylized globe or a complex network of lines, occupies the bottom half of the page.

Rio Claro
2010

VIVIANE DE CASSIA PEREIRA

ESTUDOS DE FOTO TERMO E BIODEGRADAÇÃO DE BLENDA DE
PEBD/PHB EM COLUNAS DE SOLO

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Marconato

Co-orientadora: Dra. Suely Patrícia Costa Gonçalves

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Biociências da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” -
Câmpus de Rio Claro, para obtenção do grau de
Ecólogo

Rio Claro-SP
2010

547.87 Pereira, Viviane de Cassia
P436e Estudos de foto termo e biodegradação de blendas PEBD/PHB em
colunas de solo / Viviane de Cassia Pereira. - Rio Claro : [s.n.], 2010
63 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (Ecologia) - Universidade Estadual
Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro

Orientador: José Carlos Marconato

Co-Orientador: Suely Patricia Costa Gonçalves

1. Polímeros. 2. Plásticos. 3. Meio ambiente. 4. Degradação. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela minha família, meus amigos, meus estudos, por ter me dado o dom de lidar e gostar de tudo que possui vida e por me mostrar que devo continuar pra sempre neste caminho, por ter me dado a vida e ter me feito respeitar tudo que nasce e por ter me mostrado nesse fim de ano que escolhi o curso certo.

Ao meu orientador Marconato por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho, por ser amigo, por ter me ensinado os primeiros passos de um trabalho científico, por me dar liberdade para conduzir a pesquisa, por me ensinar a questionar, por me corrigir, por ser paciente e entender minhas dificuldades e é claro pela convivência harmoniosa e tranqüila que tivemos.

À Suely, minha co-orientadora, com quem aprendi, além de muitas outras coisas, a ter segurança no dia a dia do laboratório, por ter sempre estado presente, me ensinando, me corrigindo, e por ser um grande exemplo a ser seguido, além da boa convivência no laboratório, das risadas e por ter me mostrado o real sentido da vida acadêmica, além de me ensinar que nunca devo jogar coisas na pia, que nada explode ao acaso e que o laboratório é um lugar muito mais legal do que parece, enfim, por ter me guiado e por tudo de bom que passamos juntas, sentirei muita saudades.

À Lu, uma linda pessoa de quem sentirei muita saudade e sempre me lembrarei toda vez que entrar em qualquer laboratório, agradeço por ter me ensinado a rotina do laboratório, e é claro por sempre ter me recepcionado com um sorriso no rosto. À todo o pessoal do Lab IV, Viviane Lopes, Viviane Vivi e Mateus pela convivência. Agradeço também os técnicos Inês, Beto e Carmen pela amizade e disposição para ajudar.

Ao Adriano por estar sempre disposto a me ajudar e esclarecer dúvidas, pelo exemplo de pesquisador e por ser sempre muito solícito.

À Profa. Sandra por ter acompanhado o trabalho e por se mostrar disposta a ajudar quando preciso.

Ao Prof^o Guilhermino Fechini, pela colaboração com o fototratamento.

Ao Prof^o Ervino (Depto de Física) por tornar possível a Microscopia de Luz Polarizada.

À Maíra, sem a qual talvez a ideia e a possibilidade de fazer este TCC não teriam existido, sou muito grata por ter me deixado participar do seu trabalho, por ser companheira e amiga, sinto saudades das nossas sextas-feiras no lab.

Meus mais que sinceros agradecimentos à minha mãe Lourdes por tudo que fez, faz e sempre fará por mim, agradeço por todo tipo de apoio que tive, agradeço pelas incansáveis broncas, preocupações e telefonemas que nunca acabarão, por ter sempre me levado até a porta do ônibus quando ia embora, se despedindo e sempre perguntando “quando você volta?” e é claro a famosa frase “juízo e cuidado” além do “come direito, você

não está comendo fruta? Ta tomando leite?” enfim, por ter me educado e me ensinado a ter respeito pelas pessoas. Ao Rambo, por sempre me recepcionar tão bem quando volto pra casa, vindo todo contente e latindo sempre com algum presente na boca. Aos meus irmãos Fernando, que sempre está muito longe mas sempre se interessa pelos meus estudos, Reinaldo que sempre está na casa da mãe e quer saber como vão as coisas e ao Daniel, com quem mais tive convívio, sempre me apoiando e sem a ajuda dele talvez eu nunca estivesse na faculdade, acho que foi ele quem me fez gostar de ciência. Agradeço também à minha cunhada Marissol (Sol) por ser sempre tão legal comigo, me feito rir muito, e também a Eleci (Lê) minha outra cunhada, pelos papos cabeça e conselhos. Aos meus sobrinhos Rafael, Samara e Mayara. E também a todas as outras pessoas da minha família.

Ao meu namorado Gabriel pela meia década de convivência, por tudo que vivemos e viveremos, por servir de espelho através de seus atos, por ter me ensinado a ser mais responsável, pela paciência, por estar sempre presente e por ser companheiro, amigo, além da compatibilidade de humor.

À tia Bernadete (Bete) e ao tio Abdalla, por terem me aceitado na família adotado como nora e me ajudado tanto, nunca me esquecerei dos papos e compatibilidade de ideias, risadas, identificação pessoal e dos sempre maravilhosos lanches e almoços da tia Bete e dos conselhos e piadas do tio Abdalla, e é claro pelas inúmeras caronas até a rodoviária nos domingos à noite, gosto muitão de vocês. À Valéria por sempre se interessar em saber como anda a faculdade.

À tia Izaura, por sempre ter feito muita coisa por mim, sempre levando bolo em casa nos finais de semana, pelas inúmeras xícaras de café nas férias, e por sempre estar presente .

À todos os professores do curso de Ecologia, principalmente a Zezé, Kayna, Massa, Jairo, Luziane, Fernanda e Schilltler e à Leila por me deixar participar de suas aulas.

Às bibliotecárias pelas ajudas e apoio.

À todo pessoal da minha sala, pela convivência, dificuldades, desesperos pré-prova, pelas ajudas em campo, e sonhos dos quais sempre compartilharemos, espero que nos encontremos muitas vezes na vida. Em especial as meninas do eterno grupo 1, Ana, Bia, Larissa e Joana, por terem me ajudado antes das provas, trabalhos, no campo ou em qualquer outra situação, valeu por tudo girls!!! e também à Mariana (Braqui) com que deveria ter feito amizade antes.

À Joana por ter participado da minha vida nos últimos quatro anos, por ter me compreendido, me ajudado, me ter feito acreditar nos poderes da nossa meia da sorte, por ter me tirado uma vez (literalmente) do buraco, por ter quebrado muitos galhos, por me fazer enxergar que não sou muito normal, pelos inúmeros passeios de bicicleta, idas e vindas ao supermercado, e é claro, compatibilidade de humor, enfim, por ter sempre me acompanhado

e estar sempre por perto e é claro por ter me apresentado ao Vivaldi, Bach e ao Zeca Baleiro.

À Larissa por ter sido amiga, tolerante, e por ter estado sempre junto comigo e com a Joana nas mais diversas situações, na maior parte das vezes engraçadas, pelas inesquecíveis receitas de omelete, broa, bolo e tudo mais, pela conviência boa que trará saúde.

À Dona Helena, por ter me proporcionado bem-estar durante os quatro anos.

À meninas que foram e sempre serão minha família de Rio Claro, pois é assim que nos tratamos, a Priscila sempre cantando, Raquel sempre muito calma e zen, Larissa (eco) sempre muito fofa, mas reclamando de alguma coisa, Joana sempre rindo comigo, quando não ria sem motivo ria de alguma piada interna, Larissa com sua meiguice infinita, Flávia, ah essa é muito fofa e é minha bixete favorita, e Camila sempre muito doida, bem humorada e falante, sou grata pela convivência sempre tranqüila com todas, pela amizade, por ouvirem minhas reclamações, agüentarem minhas chatices e manias, aturarem meu stress, pelos papos na cozinha algumas vezes papos cabeça e outras vezes cabeça oca, e por terem feito da nossa casa um lugar muito especial.

Gostaria que todos soubessem que cada página deste trabalho foi escrita com muita dedicação e carinho.



31º Turma de alunos do curso de Ecologia - UNESP Rio Claro

*“Siga a sua alegria e o universo abrirá portas para você onde
antes só havia paredes”*

Joseph Campbell

(1904- 1987)

Lista de abreviaturas e siglas

ASTM - American Society for Testing and Materials

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

MLP- Microscopia de Luz Polarizada

PCA- Plate Count Ágar

PDA- Potato Dextrose Ágar

PE – Polietileno

PEAD- Polietileno de alta densidade

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PEBDL- Polietileno linear de baixa densidade

PHA- Polihidroxialcanoatos

PHB - Poli (3-hidroxiacetato)

PHBV- Poli(3-hidroxiacetato-co-valerato)

PP- Polipropileno

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_f- Temperatura de fusão

u.a- Unidade arbitrária

U.F.C- Unidades formadoras de colônia

UV- Ultravioleta

Lista de símbolos

CO₂ - Gás carbônico

C=O - Carbonila

CH₄ - Metano

O-H- Hidroxila

pH - Potencial hidrogeniônico

T - Temperatura

O₂ - Oxigênio

RESUMO

A grande quantidade de resíduos plásticos sintéticos descartada diariamente no meio ambiente tem preocupado governantes do mundo todo. No sentido de minimizar este problema várias soluções estão sendo propostas. Uma delas é a busca de materiais potencialmente biodegradáveis no solo. Neste trabalho desenvolveu-se blendas de poli(3-hidroxi-butirato) PHB, um polímero biodegradável, com polietileno de baixa densidade PEBD, um polímero convencional e avaliou-se os efeitos do termotratamento em estufa e do fototratamento em câmara de envelhecimento acelerado sobre a biodegradação destes filmes em coluna de solo. As blendas de PEBD/PHB foram preparadas em composições de 90/10, 80/20 e 70/30, utilizando prensa sob aquecimento e os filmes foram analisados por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR), Microscopia de Luz Polarizada (MLP), perda de massa e ângulo de contato.

Palavras-chave: Polímeros, meio ambiente, solo, resíduos plásticos

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. Plásticos e Meio Ambiente	13
2.2 .Polietileno de baixa densidade (PEBD).....	13
2.3 .Polihidroxibutirato (PHB)	14
2.4. Blendas poliméricas	15
2.5. Degradação.....	16
2.5.1. Foto e Termodegradação	16
2.5.2. Biodegradação	17
2.6. Degradação do Polietileno	18
2.7. Degradação do PHB	18
3. OBJETIVOS	19
4. MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1. Material.....	20
4.2. Métodos.....	20
4.2.1. Preparo das blendas	20
4.2.2. Foto e termotratamento	21
4.2.3. Biotratamento	21
4.2.4. Análises do solo	22
4.2.4.1. Teor de Matéria Orgânica	22
4.2.4.2. pH	22
4.2.4.3. Temperatura	22
4.2.4.4. Umidade	22
4.2.4.5. Quantificação Microbiana	23
4.3. Técnicas	23
4.3.1. Medida de massa	23
4.3.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	23
4.3.3. Medida de ângulo de contato	23
4.3.4. Microscopia de Luz Polarizada.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1. Caracterização do solo.....	25
5.1.1. Umidade e temperatura.....	25
5.1.2. Matéria orgânica e pH.....	26
5.1.3. Quantificação microbiana	28
5.2. Análise visual	28
5.2.1. Filmes originais	28
5.2.2. Filmes fototratados	29
5.2.3. Filmes biotratados	30
5.2.4. Filmes foto e biotratados	30
5.3. Perda de massa	32
5.4. Ângulo de contato	32
5.5. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	33
5.5.1. Fototratamento	33
5.5.2. Biotratamento.....	37
5.5.3. Foto e biotratamento.....	40
5.6. Microscopia de Luz Polarizada (MLP).....	43
5.6.1. Filmes originais.....	43

5.6.2. Filmes fototratados.....	44
5.6.3. Filmes biotratados.....	46
5.6.4. Filmes foto e biotratados.....	47
6. CONCLUSÃO.....	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51
APÊNDICE.....	58

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos trinta anos o volume de lixo produzido no mundo aumentou três vezes mais que a população (MENEZES et al., 2005). No Brasil o valor médio é da ordem de 180 kg/hab/ano, sendo a maior parte de origem orgânica, contudo o uso de produtos descartáveis intensificou-se nos últimos anos (FADINI et al., 2001). Muitos problemas ambientais e de saúde pública são gerados a partir do manejo incorreto de resíduos sólidos (SANCHES et al., 2006). Nas grandes cidades brasileiras 7% do lixo produzido corresponde a produtos de plástico em filme, geralmente usado em aplicações de curta duração, como o polietileno (PE) (IBGE, 2008).

O polietileno (PE) representa uma família de polímeros, incluindo, por exemplo: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), amplamente utilizados na indústria de embalagens. Estes PE diferem principalmente em suas densidades que está relacionada com o grau de cristalinidade e por conseqüência nas suas faixas de fusão.

Embora o PE tenha sido produzido pela primeira vez a mais de cinquenta anos, o desenvolvimento de processos utilizados na sua produção continua a melhorar suas propriedades e desempenho para diferentes aplicações (TICE, 2003). Contudo trata-se de um polímero não biodegradável, tornando-se um grave problema ambiental, social e econômico. Uma das possíveis soluções para amenizar tais problemas são além da reciclagem e reutilização, a preparação de blendas de PE com polímeros biodegradáveis (ZHENG et al., 2005). Atualmente muitos campos de pesquisa e desenvolvimento tecnológico tem demonstrado interesse em estudos com plásticos sintéticos, como PET, PE, PP, PVC, dentre outros resíduos sólidos não degradáveis (FRANCHETTI ; MARCONATO, 2006)

Polímeros biodegradáveis são materiais cuja degradação resulta primariamente da ação de microrganismos, tais como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural, gerando CO₂ quando em condição aeróbia e CH₄ quando em condições anaeróbias, componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela ASTM-D-833.

O poli (3-hidróxibutirato) (PHB) é um poliéster alifático biodegradável, membro da família dos polihidroxialcanoatos (PHA), produzido diretamente através de fontes renováveis por fermentação de um açúcar como matéria prima (ABOU-ZEID et al., 2004). Desde a sua descoberta na década de vinte, por Maurice Lemoigne, o PHB tem sido muito estudado, além disso é degradável em vários ambientes, incluindo água do mar, solo e lodo de esgoto (ABOU-ZEID et al., 2004; ELDSATER et al., 1999). O PHB tem um elevado ponto de fusão, em torno de 180°C cristaliza-se lentamente em um sólido altamente cristalino, com a formação de estruturas esferulíticas e tornando-o frágil (GUNARATNE et al., 2005; WITHEY et al., 1999). Uma consequência deste alto ponto de fusão é a suscetibilidade à degradação térmica durante o processamento por fusão (GRASSIE et al., 1984). O PHB tem propriedades mecânicas comparáveis as do polipropileno (PP), contudo, devido ao seu elevado custo e fragilidade, ele é menos atrativo para o mercado de embalagens (FALCONE et al., 2007).

A biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química causada pela ação de microrganismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados (AMASS et al., 1998). Segundo FLEMING (1998), a biodeterioração de materiais poliméricos é causada por microrganismos que colonizam sua superfície formando biofilmes, que em contato com os polímeros devido a substâncias excretadas por eles causam mudanças estruturais e/ou morfológicas.

A combinação das características do PE com as do PHB através da preparação de blendas podem resultar em um material mais biodegradável, para utilização na indústria de embalagens mais ecológicas. A literatura para este tipo de blenda é muito modesta, permanecendo um campo a ser explorado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PLÁSTICOS E MEIO AMBIENTE

Os plásticos têm sido cada vez mais utilizados para produzir tanto materiais duráveis quanto não duráveis devido as suas propriedades, possibilidades de uso e baixo custo (HUANG *apud* FRANCHETTI e MARCONATO, 2006), porém a quantidade de resíduos plásticos descartado no ambiente passou a ser muito grande nos últimos tempos (REDDY, 2003). O mercado de produção de plásticos domina uma parcela muito expressiva da economia e cresce cada vez mais, o que conseqüentemente aumenta seu descarte no ambiente (INNOCENTINI-MEI, 2005). Além do mais sabe-se que os plásticos demoram mais de 100 anos para se decompor no ambiente, pois apresentam alta massa molar e baixa hidrofobicidade, características presentes que dificultam o ataque dos microrganismos ao polímero (LEE, 1998; ROSA, 2003). A maior parte dos resíduos sólidos descartados é composta por plásticos, papéis, vidros e muitas outras embalagens que depositados em ambiente inadequado tornam-se propícios para mosquitos e roedores (TOMMASI, 1976). Podem ser empregadas diferentes medidas para redução do lixo, sendo que cada uma apresenta vantagens e desvantagens (FADINI; FADINI, 2001; FRANCHETTI ; MARCONATO, 2006).

2.2 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero sintético pertencente à família das poliolefinas e provém de monômeros de hidrocarboneto alifático contendo uma dupla ligação carbono-carbono (C=C) (CANEVAROLLO, 2004), como pode ser visto na figura 1. O polietileno é produzido a partir do etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) a altas temperaturas (entre 100 e 300°C) e altas pressões (1000 a 3000 atm), a densidade fica entre 0,912-0,925 g/cm³ (COUTINHO, 2003). O PEBD possui ramificações que às vezes podem representar o tamanho da cadeia do polímero, contendo dezenas ou centenas de átomos de carbono, essa ramificação é responsável pelo seu grau de cristalização (BILLMEYER, 1984). O polietileno (PE) e demais polímeros sintéticos são degradados naturalmente em escala de tempo inviável à recuperação do ambiente pela sociedade humana. A resistência do PE à

degradação ambiental está relacionada à sua hidrofobicidade, alta massa molar e ausência de grupos funcionais reconhecíveis por sistemas enzimáticos (CHIELLINI et al., 2003)

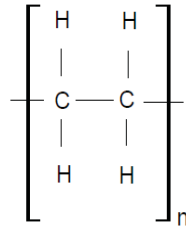


Figura 1. Estrutura química do PE

As aplicações do PEBD vão desde filmes para embalagens industriais e agrícolas, embalagens de alimentos líquidos e sólidos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos até tubos e mangueiras (COUTINHO et al., 2003).

2.3 POLI (3-HIDROXIBUTIRATO) – PHB

O PHB é um dos polímeros do grupo dos PHAs (Polihidroxicarboxilatos) cuja estrutura pode ser observada na figura 2. Os PHAs são muito importantes do ponto de vista ambiental pois apresentam alta biodegradabilidade e do ponto de vista econômico por possuírem características termoplásticas (DOI, 1990 *apud* ROCHA, 2007). O PHB é estocado em células bacterianas e pode chegar a representar cerca de 80% do peso seco da bactéria (ANDERSON; DAWES, 1990; GOMEZ et al., 1993; STEINBÜCHEL, 1995; SUDESH et al., 2004), são conhecidos aproximadamente 75 gêneros de bactérias capazes de realizar a síntese do PHB (ANDERSON, 1990). O processo de produção do PHB envolve duas etapas, sendo a primeira etapa fermentativa, na qual o açúcar é metabolizado pelo microrganismo e posteriormente acumulado no interior da célula bacteriana como fonte de reserva de energia, o produto da fermentação é acumulado na forma de grânulos que podem medir de 0,2-0,5 micrometros. Na segunda etapa o polímero acumulado no interior da bactéria é extraído e purificado para a obtenção do produto sólido e seco (REDDY et al., 2003). Algumas plantas como a batata (*Solanum tuberosum*) e o tabaco (*Nicotiana tabacum*) quando modificadas geneticamente podem servir como meio para produção do PHB (COUTINHO, et al 2004). A produção de PHB no Brasil encontrou condições muito boas para se estabelecer, uma vez que trata-se de um país com grandes indústrias de açúcar e álcool a preços favoráveis, estes produtos

servem como substrato para o crescimento de bactérias que sintetizam o PHB (QUENTAL et al., 2010)

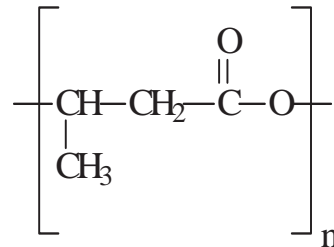


Figura 2. Estrutura química do PHB

As aplicações estão mais concentradas em pesquisas industriais, mas vão desde barbeadores, embalagens para cosméticos até talheres e copos, também plásticos (ROSA et al., 2002).

2.4 BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas são misturas de diferentes polímeros que resultam em novas propriedades para um produto, as blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis. Blendas miscíveis apresentam uma única transição vítrea (T_g) pois apresenta uma única fase entre seus componentes, o que remete a interações intermoleculares entre os mesmos (AMASS et al., 1998), em blendas imiscíveis é formado um sistema heterogêneo, onde as propriedades dos dois polímeros estão presentes, porém as propriedades de um dos componentes pode ser camuflada pelas propriedades do outro componente (QUENTAL et al., 2010). Estudos realizados com blendas compostas de P(3-HB) /poli (propiolactona), P(3-HB) /poli (adipato de etileno) e P(3-HB) /poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) mostraram que estes materiais quando combinados apresentam alta tendência à biodegradação (KUMAGAI et al., 1992), já filmes de PHB são mais facilmente degradados por microrganismos do que quando combinados com PP (1:1), em blendas (FARIA, 2009)

Quental, et al (2010) prepararam blendas de P(HB-co-HV) e PEBD e constataram que quando 30% de PEBD foi adicionado a taxa de biodegradação do P(HB-co-HV) foi aumentada, segundo os autores esta melhora se deu devido à morfologia da blenda, uma vez que o sistema é incompatível e os polímeros tiveram pobre interação interfacial e baixa adesão entre si.

2.5 DEGRADAÇÃO

Mudanças nas propriedades físicas, químicas, mecânicas caracterizam a degradação de um material (POSPISIL et al., 1998).

A degradação de plásticos na natureza é um processo lento que inclui diversos fatores ambientais, como temperatura, umidade, pH e luz ultra violeta (ALBERTSSON et al., 1987; LEE et al., 1991; EARLANDSSON et al., 1997; CHIELLINI et al., 2003). Uma grande variedade de resíduos plásticos é capaz de absorver luz UV e realizar reações de termo-oxidação e foto-oxidação, facilitando e catalisando a degradação (GUGUMUS, 1993; ANDRADY, 1994).

Segundo Chandra e Rustgi (1998), a degradação pode ser percebida quando a cristalinidade do polímero é aumentada, fato percebido pelo desaparecimento das porções amorfas. O processo de degradação de um polímero é iniciado na fase amorfa, as lamelas cristalinas apresentam baixa permeabilidade ao oxigênio, o que dificulta a foto e termo-oxidação. A oxidação do polímero se restringe, então, à fase amorfa interlamelar do mesmo (WEILAND et al., 1995).

Desde que a degradação não é desejável durante a vida útil de um material, o período de indução para a degradação é uma propriedade crucial na medida em que garante que o material tenha uma vida útil determinada. A vida útil de um polímero é dependente não somente das características intrínsecas do material, mas também de fatores ambientais (calor, luz e poluentes) (POSPISIL et al., 2006).

Mesmo antes de sua utilização, logo após a polimerização as poliolefinas são objetos de várias etapas de processamento envolvendo extrusão. Estes ciclos de processamento que utilizam temperatura e cisalhamento que promovem reações químicas na matriz polimérica. Assim, a degradação pode ser iniciada pelo oxigênio, cisalhamento, calor, resíduos de catalisadores, ou qualquer combinação destes fatores (HINSKEN et al., 1991). Além disso, uma variedade de fatores ambientais podem afetar o polímero: oxigênio, temperatura, luz do sol, água, *stress*, organismos vivos e poluentes. As combinações destes fatores podem ser cumulativa, sinérgica ou antagônica (ALBERTSSON ; KARLSSON, 1993).

2.5.1 FOTO E TERMODEGRADAÇÃO

A fotodegradação é a degradação causada pela ação da luz, grande parte dos polímeros sintéticos são suscetíveis à degradação pela luz, principalmente a luz solar, que determina dentre outras coisas o tempo de vida de um polímero (RANBY,

1989; SHELDRIK, 2004). A foto-oxidação causa quebras de ligações, aumentando a porção de baixa massa molar do polímero, além de aumentar sua hidrofiliidade, por introduzir grupos carbonila na matriz polimérica. Os grupos carbonila surgem a partir da absorção de luz ultravioleta pelo polímero, formando radicais livres. Eventualmente, oxigênio é absorvido e hidroperóxidos são formados, sendo os produtos finais destas reações os grupos carbonila (ALBERTSSON ; KARLSSON, 1987). Assim, o material é mais facilmente atacado pelos microrganismos, uma vez que os átomos de carbono destes grupos estão disponíveis e acessíveis ao ataque enzimático, devido ao surgimento de regiões polares na cadeia polimérica e às mudanças ocorridas na superfície originalmente hidrofóbica do polímero.

Por meio da oxidação abiótica ocorre fragmentação da macromolécula em pedaços de menor massa molar. Uma vez oxidado e fragmentado em produtos de menor massa molar, o polímero começa a ser bioassimilado (JAKUBOWICZ, 2003).

2.5.2 BIODEGRADAÇÃO

Biodegradação é a reação que ocorre quando microrganismos degradam física e quimicamente um material através de suas enzimas (ALBERTSSON et al., 1987; LEE et al., 1991; EARLANDSSON et al., 1997; CHIELLINI et al., 2003). A suscetibilidade de um polímero a biodegradação depende mais de sua composição molecular e sua arquitetura do que de sua origem (ALBERTSSON, 1993). No início do processo de biodegradação a superfície do polímero é colonizada por microrganismos que formam biofilmes, ou seja, células aderidas a uma matriz de polissacarídeos e proteínas produzida pelas próprias células (FLEMMING, 1998). Algumas condições ambientais tornam a biodegradação mais eficiente, como por exemplo, ambientes com mais oxigênio e disponibilidade de água (HAKKARAINEN, 2003). Os microrganismos, em especial os fungos e as bactérias são eficientes na decomposição de materiais de origem animal e vegetal, alguns fungos degradam principalmente celulose e lignina, mas também atuam na decomposição de moléculas orgânicas, borracha natural e cutícula de insetos (BENNET ; FAISON, 1997).

2.6 DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO

O primeiro passo na degradação natural do PE envolve a foto-oxidação, com a formação de grupos carbonila na superfície do PE, os quais diminuem com o tempo em meio biótico (ALBERTSSON et al., 1987). Desta forma, os microrganismos assimilam os produtos de degradação do PE ao mesmo tempo em que as cadeias poliméricas vão gradualmente biodegradando (KARLSSON e ALBERTSSON, 1998). Os microrganismos envolvidos na biodegradação do polietileno incluem os fungos (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus oryzae*, *Chaetomium globosum*, *Penicillium funiculosum*, *Phanerochaete cryosporium*, *Pullularia pullulan*) e as bactérias (*Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus cereus*, *Coryneformes bacterium*, *Bacillus* sp, *Micobacterium*, *Nocardia*, *Corynebacterium*, *Cândida* e *Pseudomonas*) e *Corynebacterium* (*Streptomycetaceae*). (BYUNTAE et al., 1991; WEILAND et al., 1995; YAMADA et al., 2001; ORHAN ; BUYUKGUNGOR, 2004; PINCHUK et al., 2004).

2.7 DEGRADAÇÃO DO PHB

A biodegradabilidade do PHB tem sido amplamente estudada atualmente em diversos ambientes, como o solo e a água (GABOARDI, 2007), os resultados obtidos com tais estudos demonstram que a biodegradação é acelerada com fatores como temperatura, umidade, pH e a luz solar (MARGAERT, 1993).

Os microrganismos descritos como capazes de biodegradar o PHB no solo são: o *Acidovorax facilis*, *Aspergillus fumigatus* e a *Pseudomonas lemoigne* (MERGAERT et al., 2000), embora outros microrganismos como *Bacillus* sp e *Alcaligenes* sp, tenham sido isolados (AKMAL et al., 2003).

3. OBJETIVOS

Avaliar e comparar o efeito do termo e fototratamento com luz UV sobre a biodegradabilidade de filmes dos homopolímeros com as blendas de PEBD/PHB (70/30, 80/20 e 90/10) mediante a utilização de medidas de perda de massa, ângulo de contato, FTIR e Microscopia de Luz Polarizada (MLP).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Os polímeros utilizados para o preparo das blendas foram o poli (3-hidroxitirato) (PHB), massa molar 603.810 g/mol e polietileno de baixa densidade (PEBD), densidade 0,912 a 0,925 g/cm², doação do DEMA-UFSCar, São Carlos –SP.

O solo utilizado nos ensaios de biodegradação foi coletado no campus da UNESP de Rio Claro.

Prensa com aquecimento e controle de temperatura, modelo SL-099, marca SOLAB Equipamentos para Laboratórios.

Câmara de Envelhecimento acelerado marca Q-Lab que utiliza lâmpadas fluorescentes UVA.

Espectroscópio de Absorção no Infravermelho (FTIR)- SHIMADZU – 8300, na faixa de 4000-400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

Microscópio de Luz Polarizada (MLP) – LEICA DM 2500M

Peagâmetro digital da Digimed com eletrodo combinado e sonda de temperatura.

Mufla marca Marconi, modelo Marc 500.

Balança analítica marca SOLAB, modelo SL- 099.

Estufa de cultura modelo 002 FANEM LTDA.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 PREPARO DAS BLENDA

As blendas de PEBD/PHB foram preparadas utilizando-se uma massa total de 0,2 g em diferentes proporções 70/30, 80/20 e 90/10 respectivamente. Também foram preparados filmes de PEBD e PHB, ambos com 0,2 g. Os homopolímeros foram pesados em balança analítica, misturados e transferidos para um suporte de papel alumínio, onde foram prensados em prensa com aquecimento hidráulico, como mostra a figura 3, sob uma pressão de 80,19 kgf/cm² durante três minutos a

170°C. Os filmes das blendas e homopolímeros apresentaram espessura entre 40 – 50 μm .



Figura 3. Prensa hidráulica utilizada no preparo das blendas e dos filmes de homopolímero

4.2.2 FOTO E TERMOTRATAMENTO

A exposição artificial dos filmes e das blendas foi feita em câmara de envelhecimento que utiliza lâmpadas fluorescentes UVA, com controle de radiação, temperatura e ambiente de condensação. O ciclo definido da câmara foi de: 8 horas sob luz UV em 60°C e 4h sem luz em condensação a 50 °C. As amostras permaneceram por 11 dias na câmara totalizando 176 horas de lâmpada ligada a 60°C e 88 horas de lâmpada desligada, com condensação a 50°C, de acordo com norma ASTM G-154. O termotratamento foi realizado em estufa a fim de simular o efeito da temperatura em que as amostras foram expostas, quando permaneceram em câmara de envelhecimento.

4.2.3 BIOTRATAMENTO

O biotratamento das blendas e dos homopolímeros foram realizados em colunas de solo (duplicata), preparados com solo retirado do campus da UNESP de Rio Claro (Fig. 4). As amostras permaneceram enterradas por 120 dias, sendo o solo umedecido diariamente com 4ml de água.

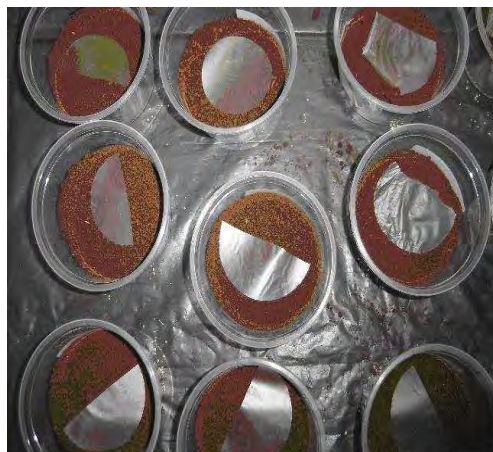


Figura 4. Amostras preparadas para o biotratamento
OBSERVAÇÃO: Uma camada de solo foi posta sobre as amostras.

4.2.4 ANÁLISES DO SOLO

4.2.4.1 Teor de Matéria Orgânica

Determinado por calcinação em mufla a 600° C por 4 horas. Foram pesados 2,0g de solo e submetidos a 600°C durante 4 horas. Após este período a amostra de solo foi resfriada em dessecador. A matéria orgânica foi queimada, restando apenas a inorgânica. Através da expressão abaixo, determina-se o teor de matéria orgânica na amostra de solo:

$$\% \text{ MO} = 100 (m_s - m_q) / m_s$$

onde: % MO = porcentagem de matéria orgânica do solo, m_s = massa inicial, m_q = massa do solo após ser submetido à combustão (EMBRAPA, 1997).

4.2.4.2 pH

Em 10,0 g de solo foram adicionados 25 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol/L, com agitação magnética por 30 minutos e, em seguida repouso de 30 minutos. Após este período foram feitas as medidas de pH da suspensão (EMBRAPA, 1997).

4.2.4.3 Temperatura

A temperatura do solo foi medida semanalmente com termômetro de espeto.

4.2.4.4 Umidade

Para determinar a umidade 5,0g de solo eram retirados do sistema, colocados em cadinhos e levados à estufa a 105° C por 24 horas, para secagem. Após esfriamento em dessecador, pesava-se a amostra a fim de determinar a umidade do solo, por diferença de massa. As medidas foram feitas em duplicatas.

4.2.4.5 Quantificação microbiana

Para a quantificação dos microrganismos do solo foi utilizada a técnica do número mais provável (NMP) em plaqueamento Pour Plate. Para tanto foram pesados 10g de solo, colocados em um erlenmeyer com 90 mL de solução salina (NaCl 0,85%), posteriormente foram agitados em agitador magnético por 10 minutos. Alíquotas de 1ml foram retiradas e postas em tubos de ensaio contendo 9,0mL de solução salina estéril, seguindo dessa forma a série de diluições.

As diluições adequadas para a contagem de Unidades Formadoras de Colônia (UFC) de bactéria serão 10^{-3} e 10^{-4} e para fungos 10^{-2} e 10^{-3} . O meio utilizado para inoculação de bactérias foi o meio Plate Count Agar (PCA) e para a inoculação de fungos o meio Potato Dextrose Agar (PDA). As placas foram incubadas por 48 horas a 30°C, sendo 24 horas o tempo necessário para a examinação e quantificação das placas contendo bactérias e 48 horas para quantificação de fungos. A quantificação foi feita em duplicata.

4.3 TÉCNICAS

4.3.1 MEDIDA DE MASSA

As massas dos filmes das blendas, antes e após os diferentes tratamentos foram medidas em balança analítica.

4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os filmes originais, termo, foto e biotratados, foram analisados por FTIR de forma comparativa com objetivo de investigar possíveis alterações na estrutura das matrizes poliméricas. FTIR (SHIMADZU – 8300, na faixa de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1}

4.3.3 MEDIDA DE ÂNGULO DE CONTATO

Esta análise foi realizada para avaliar o aumento ou diminuição da hidrofobicidade das amostras submetidas aos diferentes tratamentos, utilizando-se para isso uma gota de água sobre o filme polimérico, a figura 5 sintetiza o cálculo da medida.

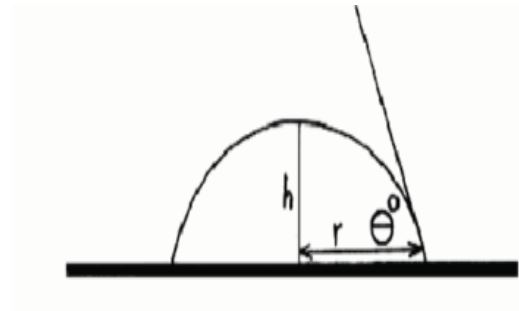


Figura 5. Esquema da medida do ângulo de contato da água com o polímero (DESHMUKH, 2003)

4.3.4 MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

O microscópio de luz polarizada (LEICA DM 2500M) do Departamento de Física da UNESP- campus Rio Claro foi utilizado para observar e fotografar a superfície das amostras, tendo como objetivo observar possíveis alterações morfológicas após cada tratamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O solo utilizado durante o biotratamento foi analisado mensalmente sendo as seguintes variáveis medidas: umidade, matéria orgânica e pH, a temperatura foi avaliada semanalmente. Também foi realizada a quantificação de microrganismos presentes no solo, que é um fator importante para a degradação de materiais poliméricos.

5.1.1 Umidade e temperatura

A umidade do solo apresentou variações ao longo do período de biodegradação, como pode ser observado na Figura 6. É possível observar que o valor médio da umidade do solo foi de 41%, durante os 120 dias do experimento.

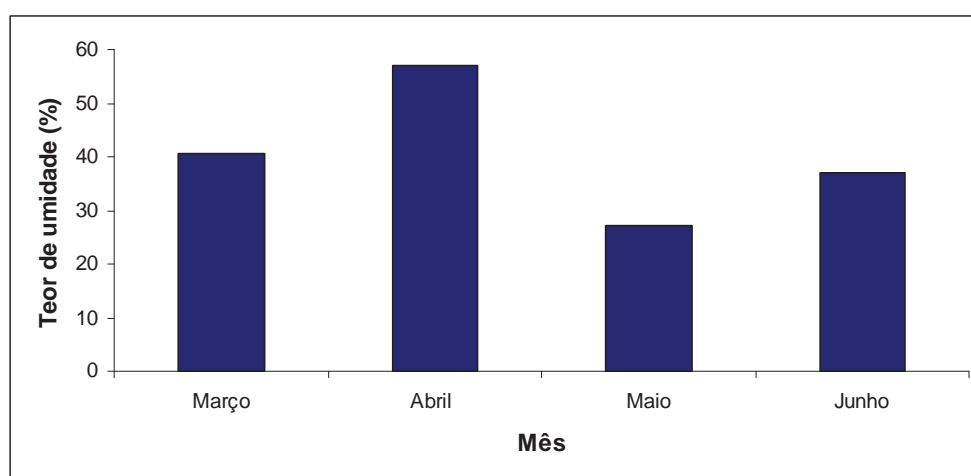


Figura 6: Variação de umidade do solo durante experimento de biodegradação.

A variação de temperatura do solo durante o período do experimento está apresentada na Figura 7. Observa-se que a variação durante o período de biotratamento não foi muito grande, sendo a média mensal de 21°C.

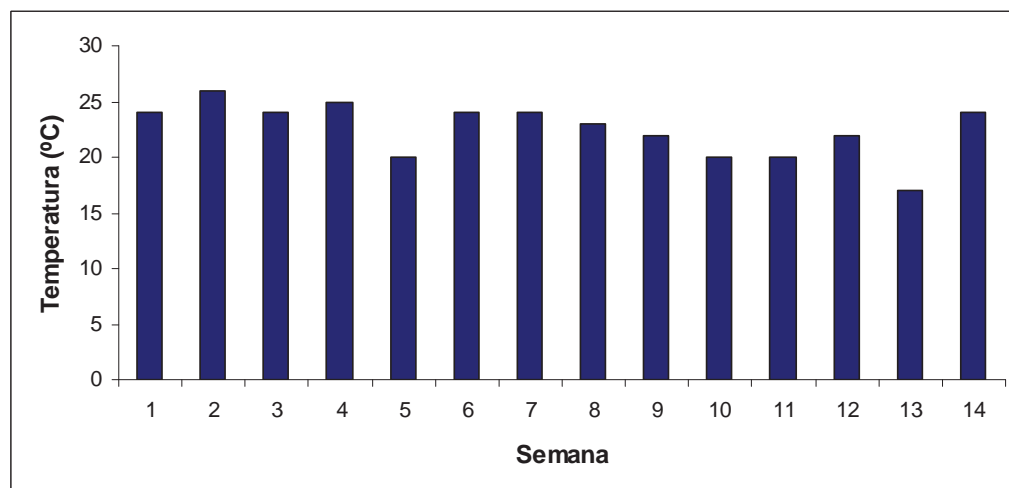


Figura 7: Variação de temperatura no decorrer do experimento

Segundo Margaert (1995) fatores como temperatura, umidade, luz solar e pH são responsáveis por acelerar processos de biodegradação de polímeros. A água do solo é em grande parte responsável pelo controle da aeração e da temperatura. Em solo compostado a umidade considerada ideal varia de 50 – 60% e níveis abaixo de 30% inibem a atividade microbiana e em meio muito úmido (acima de 65%) resulta em decomposição lenta e anaerobiose (FIALHO et al., 2005). A água é essencial para os microrganismos do solo, pois afeta o metabolismo intracelular, o movimento dos nutrientes, de produtos tóxicos e a aderência às partículas de argila.

O efeito da temperatura de incubação em espécies microbianas isoladas do solo é um fator importante, pois existe uma diferença entre as temperaturas ótima de crescimento e da atividade enzimática do microrganismo (SANYAL et al. 2006). Uma variação de temperatura pode estar associada a um aumento da população microbiana e de sua atividade, e conseqüentemente a um aumento de degradação (GONÇALVES, 2009).

5.1.2 Teor de matéria orgânica e pH

Estas análises estão representadas nas figuras 8 e 9. A maior quantidade de matéria orgânica no início do experimento pode ser explicada pelo fato do solo ter sido retirado das camadas superficiais, ou horizontes superficiais, onde é encontrado o maior depósito de matéria orgânica (FREIRE, 2006).

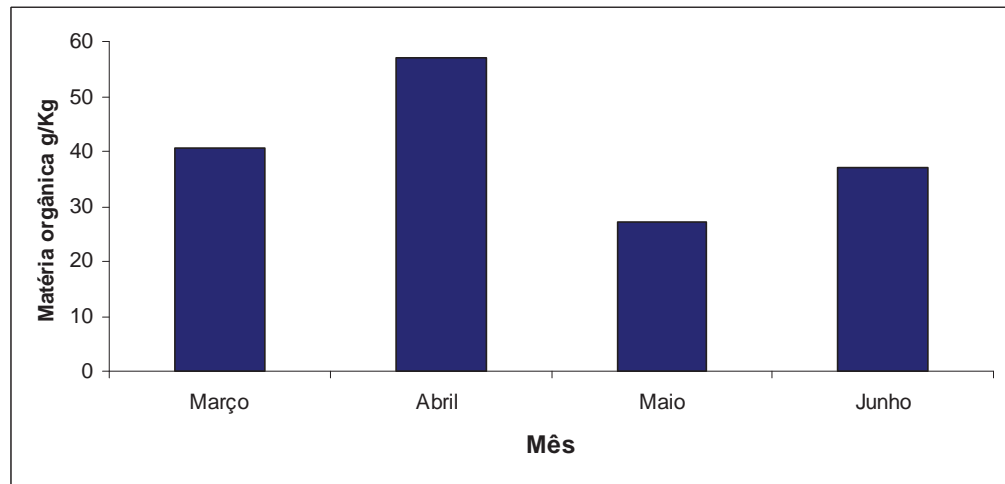


Figura 8:Variação do conteúdo de matéria orgânica

As medidas de pH do solo também foi monitorado mensalmente (figura 9), apresentaram um valor médio de 5,5.

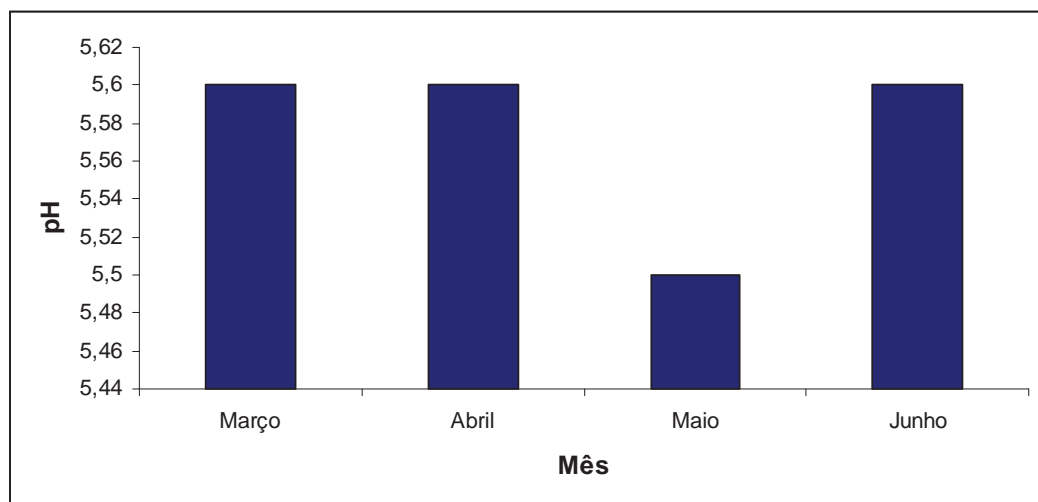


Figura 9 : Variação do pH

Segundo Mandigan et al (2004) a maioria dos microrganismos possui uma faixa ótima de pH onde o crescimento é possível, variando o pH de 5 a 9. Os efeitos da acidez ou neutralidade do solo podem ser diretos sobre o metabolismo, permeabilidade das membranas e adsorção, ou indiretos sobre a fisiologia dos diferentes microrganismos presentes no solo, e também na solubilização de elementos tóxicos.

5.1.3 Quantificação de microrganismos

Na tabela 1 estão apresentados os valores relativos à contagem microbiana em unidades formadoras de colônias (UFC). As diluições adotadas para contagem de fungos foram de 10^{-2} e 10^{-3} e para bactérias 10^{-3} e 10^{-4} .

Tabela 1- Contagem microbiana em unidades formadoras de colônias por g de solo

MÊS	FUNGOS (UFC/g solo)	BACTÉRIAS (UFC/g solo)
1	$0,35 \times 10^5$	$0,68 \times 10^7$
2	$0,45 \times 10^5$	$0,28 \times 10^7$
3	$0,38 \times 10^5$	$0,29 \times 10^7$
4	$0,68 \times 10^5$	$0,57 \times 10^7$

É possível notar que a comunidade fúngica apresentou aumento significativo durante os 120 dias de experimento, já a comunidade bacteriana apresentou uma diminuição até 90 dias de experimento, após este período é observado aumento das UFC. Gonçalves (2009) concluiu que a atividade microbiota é influenciada por fatores como pH e temperatura.

5.2 ANÁLISE VISUAL DOS FILMES

5.2.1 Filmes Originais

Os filmes de homopolímero de PEBD mostraram-se opacos e flexíveis, já os filmes de PHB apresentaram coloração amarelada, além de maior opacidade, como pode ser visto na figura 9. As amostras de blendas de todas as proporções apresentaram as mesmas características, como: opacidade e irregularidades tanto nas bordas quanto no meio, como apresentado na figura 10. A espessura média dos filmes foi de 45 micrometros.

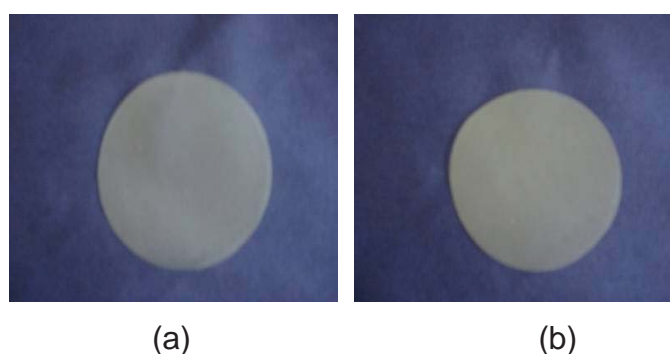


Figura 9. Filmes de homopolímero de PEBD (a) e PHB (b)

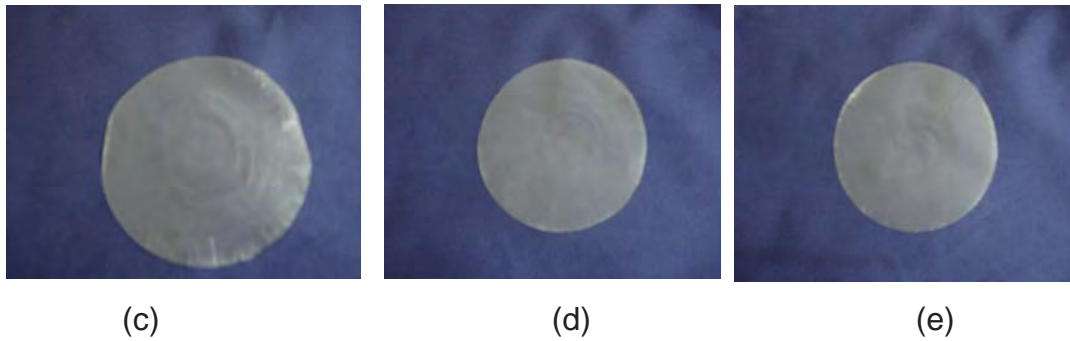


Figura 10. Blendas 90/10 (c) 80/20 (d) 70/30 (e)

5.2.2 Filmes fototratados

Na figura 11 observa-se que após o fototratamento tanto os filmes de PEBD como as blendas 90/10, 80/20 e 70/30 apresentaram maior rugosidade superficial. Os filmes de PHB tornaram-se mais opacos e pouco flexíveis após o fototratamento (Fig. 12) que pode ser atribuído ao aumento da cristalinidade.

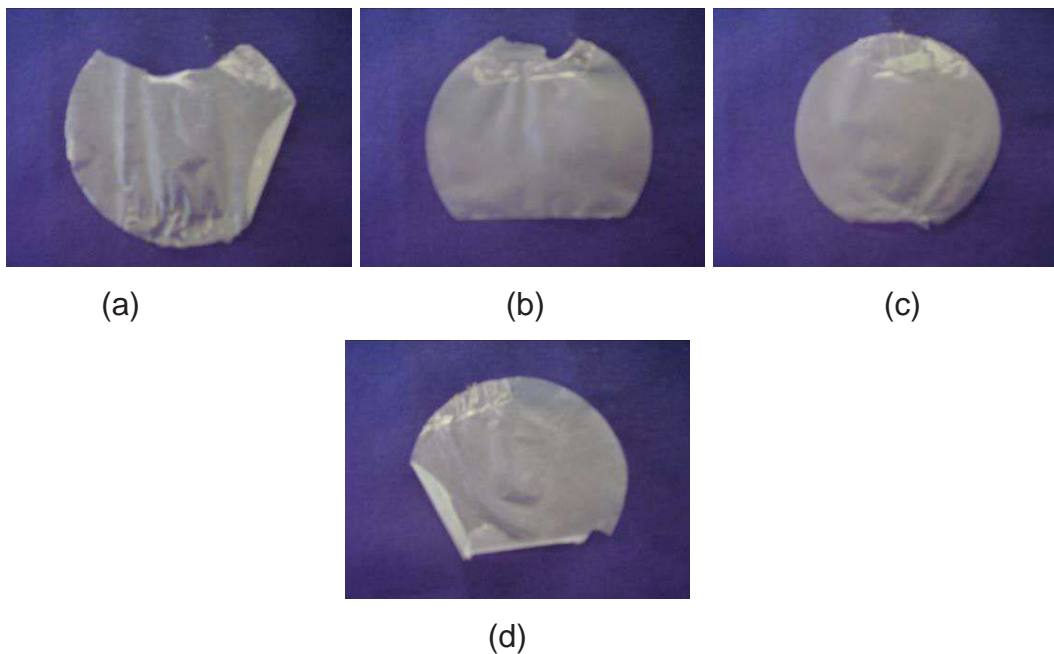


Figura11. Blendas após fototratamento. 90/10 (a), 80/20 (b), 70/30 (c) e filme de PEBD (d)



Figura 12. Filme de PHB após o fototratamento

Após o termotratamento não houve nenhuma modificação visual nos filmes dos homopolímeros e blendas, apresentando as mesmas características dos filmes originais.

5.2.3 Filmes biotratados

Na figura 13 é possível observar os filmes e blendas que foram apenas biotratados, ou seja, não passaram pelo fototratamento. É possível notar que não apresentaram grandes mudanças visíveis quando comparados aos não biotratados.

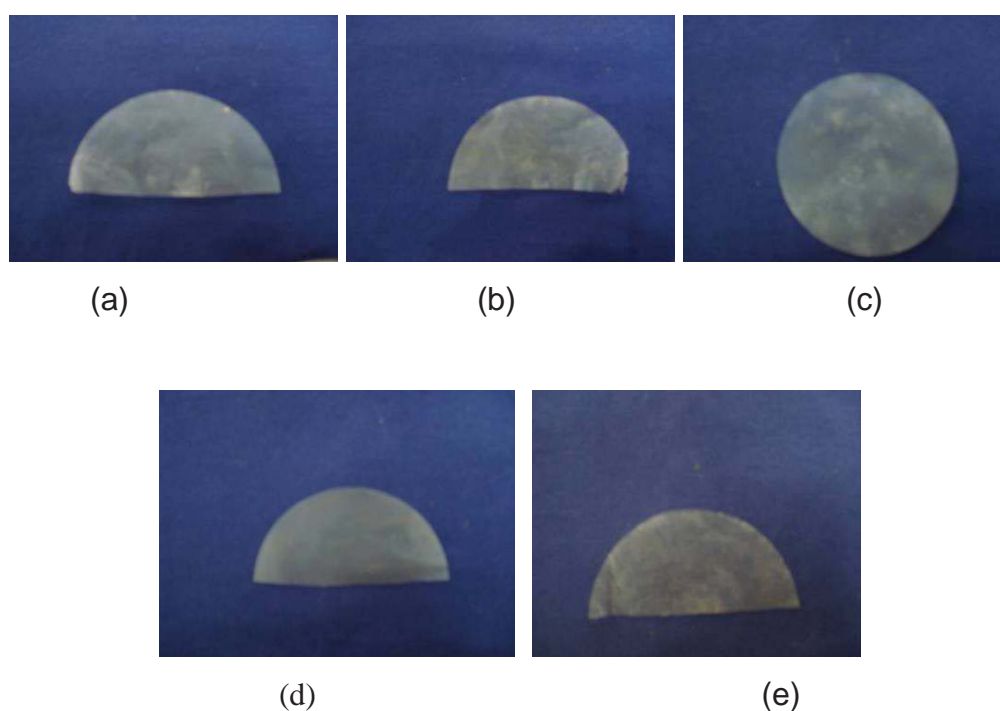


Figura 13. Controles biotratados de 70/30 (a), 80/20 (b), PHB (c), PEBD (d) e 90/10 (e)

5.2.4 Filmes foto e biotratados

As amostras submetidas ao duplo tratamento (fototratamento e biotratamento) sofreram mudanças visuais, como pode ser observado na figura 14. Os filmes de PEBD não sofreram modificações físicas. Polímeros sintéticos, como o PEBD são materiais extremamente resistentes a biodegradação devido sua natureza hidrofóbica, a alta massa molar e a ausência de grupos funcionais reconhecíveis por sistemas enzimáticos (CHIELLINI et al., 2003). Amostras de filmes de PEBD contendo aditivo pro-oxidante (TDPATM) foram submetidos a testes de biodegradação (teste respirométrico) em solo compostado por um período de 18

meses, os autores observaram após o final do experimento 60% de mineralização do material (CHIELLINI et al., 2003).

Os filmes de PHB fototratados tornaram-se fisicamente frágeis e altamente quebradiços, após os tratamentos com luz UV e biodegradação (figura 14- a). ROSA et al (2002) irradiaram amostras de PHB com luz ultravioleta-B (UV-B), e demonstraram que após o pré-envelhecimento com luz as amostras apresentaram uma significativa perda de massa, contudo, a irradiação não aumentou a biodegradabilidade das amostras em solo compostado. Os autores verificaram que a taxa de biodegradação em solo compostado foi influenciada pela alcalinidade do solo.

As blendas pré irradiadas com luz UV, apresentaram modificações após o biotratamento, apresentando aspecto frágil e quebradiço, como pode ser visualizado na figura 15 (a), (b) e (c). Nota-se que as blendas 70/30 e 80/20 foram as que mais apresentaram danos após os dois tratamentos.

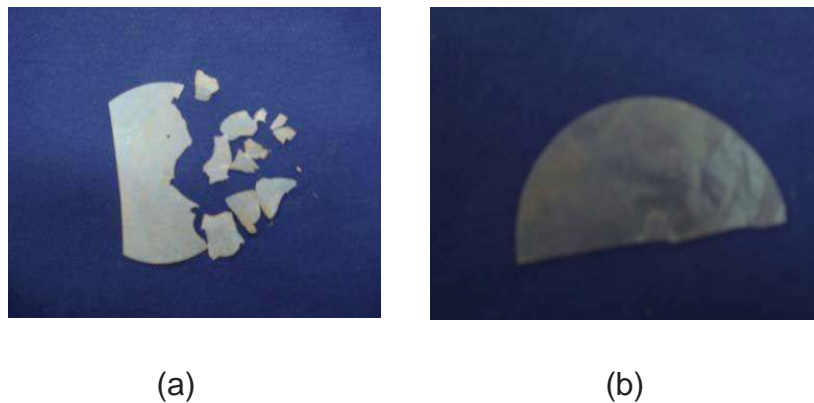


Figura 14. Filme de PHB (a) e filme de PEBD (b) após biotratamento



Figura 15. Blenda 70/30 (a) 80/20 (b) e 90/10 (c) após o biotratamento

5.3 PERDA DE MASSA

Os valores de porcentagem de perda de massa dos filmes dos homopolímeros e das blendas após biotratamento e foto + biotratamento estão apresentados na tabela 2. As perdas de massa para os filmes dos homopolímeros e das blendas não foram significativas.

Tabela 2- % de perda de massa dos filmes após diferentes tratamentos

Amostra	Fototratamento	Biotratamento	Foto + biotratamento
PEBD	0	0	0
PHB	0	5	65
90/10	0	50	70
80/20	0	65	60
70/30	0	80	75

Foi possível notar que as perdas de massa foram maiores nos filmes/blendas previamente fototratados, pois a amostra foi previamente degradada pela luz UV, a massa perdida provavelmente corresponde à fragmentação das amostras no solo.

5.4 ÂNGULO DE CONTATO

O ângulo de contato é uma medida que permite avaliar a hidrofobicidade da amostra após cada tratamento. A tabela 3 apresenta os valores dos ângulos de contato após cada tratamento.

Tabela 3- Ângulo de contato das amostras após cada tratamento

Amostra	Inicial	Após fototratamento	Após biotratamento	Após foto e biotratamento
90/10	71,0°	25,0°	22,0 °	13,5°
80/20	68,4°	53,0°	18,9°	13°
70/30	82,5°	65,3°	16,2°	7,5°
PEBD	73,0°	66,2°	12,0°	12,5°
PHB	50,9°	62,6°	6,0°	12

É possível observar que a associação dos tratamentos com luz UV e biotratamento, apresentam as maiores alterações como diminuição significativa dos valores de ângulo de contato. A ação da luz induz uma diminuição significativa na hidrofobicidade dos diferentes materiais poliméricos. Esta alteração permite uma maior interação dos microrganismos existentes no solo, facilitando a adesão dos mesmos à superfície.

5.5 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A análise de FTIR permite além da caracterização dos materiais poliméricos a determinação da estrutura e composição de cada polímero. Também é uma técnica que auxilia na identificação dos produtos gerados após os diferentes tratamentos (GABOARDI, 2007). Os valores de absorção das ligações em cada frequência tiveram como base os trabalhos de Gaboardi, 2007 e Rodrigues, 2004. Os espectros foram normalizados em relação à banda de padrão interno, sendo para as blendas e filme de PEBD utilizada a banda em 2870 cm^{-1} (por não sofrer alteração após os diferentes tratamentos) e para o filme de PHB a banda em 1380 cm^{-1} (FARIA; FRANCHETTI, 2010)

5.5.1 Fototratamento

Os espectros de FTIR dos filmes de PEBD estão apresentados na figura 16. Após o fototratamento, observa-se o aparecimento da banda em 1721 cm^{-1} , referente ao grupo C=O (carbonila), sendo também possível notar um aumento de intensidade devido ao estiramento dos grupos O-C-O (1180 cm^{-1}) e O-H (3400 cm^{-1}).

O índice de carbonila calculado (equação 1) para os filmes de PEBD expostos ao fototratamento foi de 0,51.

$$\text{Índice carbonila} = \text{Abs. } 1721\text{ cm}^{-1} / \text{Abs. } 2870\text{ cm}^{-1} \quad (\text{eq. 1})$$

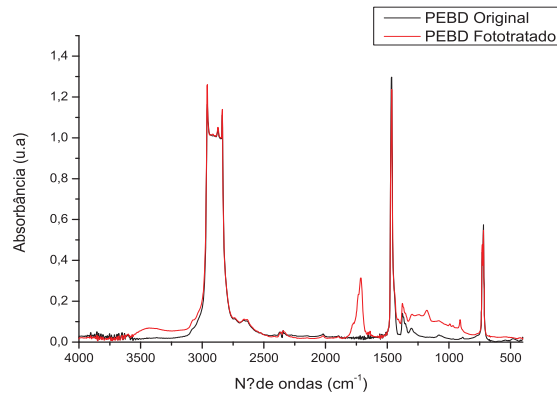


Figura 16 . Espectro de FTIR do filme de PEBD

Os resultados sugerem que houve oxidação das cadeias de PEBD após a exposição à luz UV. Sabe-se que a fotodegradação oxidativa é um processo de decomposição do material pela ação da luz, iniciado por uma série de reações químicas foto-oxidativas, que geram grupos químicos como carbonila e hidroperóxidos e provocam reações de cisão de cadeia e/ou de reticulação, como pode ser observado pelo esquema da figura 17 (FECHINE et al., 2006).

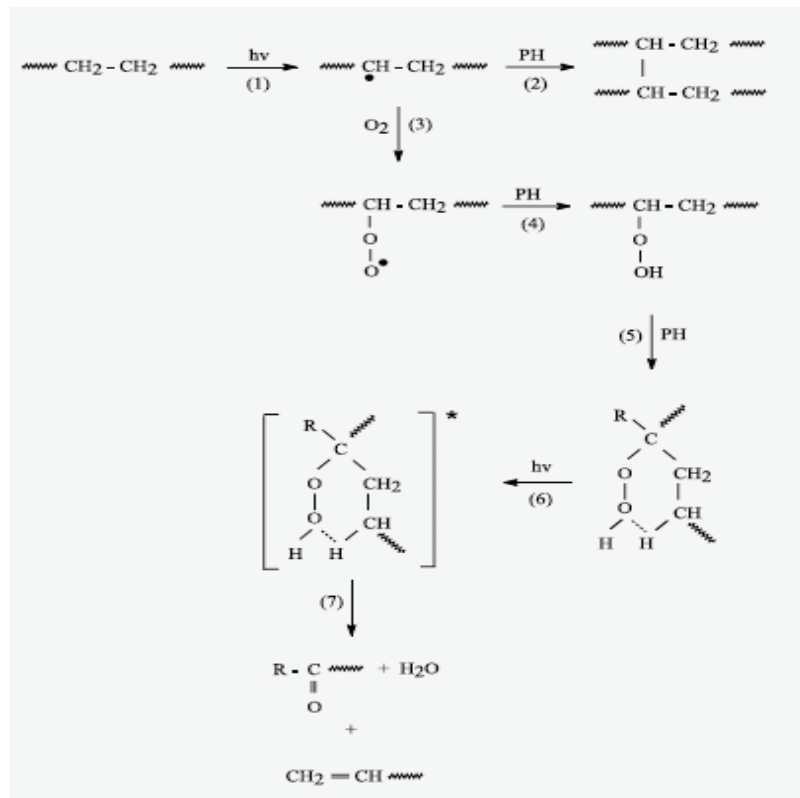


Figura 17. Reações de radicais alquila durante fotodegradação do PEBD (FECHINE et al., 2006)

Abd El-Rehim et al (2004) demonstraram que a foto-oxidação do PEBD, assim como a de blendas desse material com amido é responsável pela formação de produtos como hidroperóxidos, peróxidos e alcoóis quando ocorre a entrada de oxigênio na cadeia carbônica.

Na figura 18 estão apresentados os espectros de FTIR para os filmes de PHB antes e após o fototratamento. Os filmes de PHB não apresentaram alterações significativas em sua composição após a exposição à luz UV.

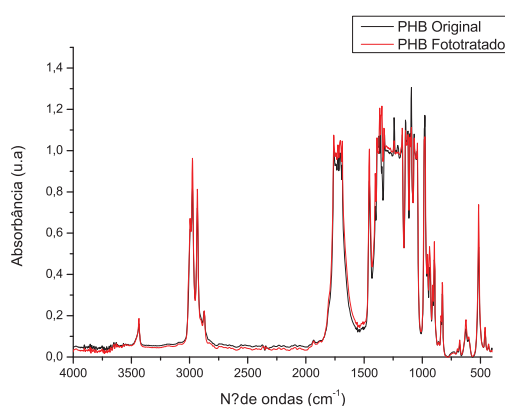


Figura 18 . Espectro de FTIR do filme de PHB

Existem poucos trabalhos referentes aos processos da fotodegradação de PHB. Rosa et al (2001) estudaram o efeito da exposição da luz UV-B e a posterior biodegradação de filmes de PHB e PCL, e atribuíram a diminuição da taxa de cristalinidade a ação da radiação UV, o que também causou um aumento na biodegradação após o fototratamento.

Os espectros de FTIR para as blendas PEBD/PHB 90/10, 80/20 e 70/30, estão apresentadas na figura 18 (a, b, c), respectivamente. Observa-se que para as blendas PEBD/PHB 90/10 e 80/20, as mesmas alterações ocorridas para o filme PEBD, após fototratamento. De modo semelhante, há um aumento nas intensidades das bandas em 1721 cm^{-1} (C=O) e 1280 cm^{-1} (estiramento O-C-O, referente a fase de PHB).

O aumento da intensidade da banda em 1721 cm^{-1} pode ser observado na tabela 4 onde estão os índices de carbonila calculados para as diferentes blendas PEBD/PHB.

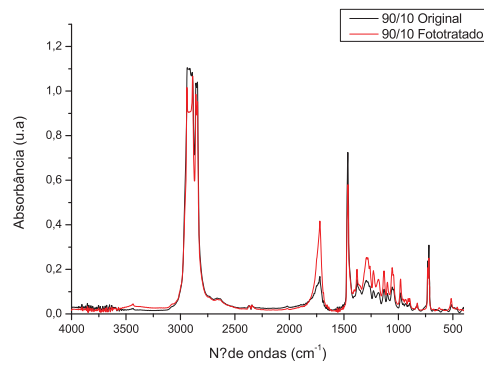


Figura 18-a Espectro de FTIR da blenda 90/10

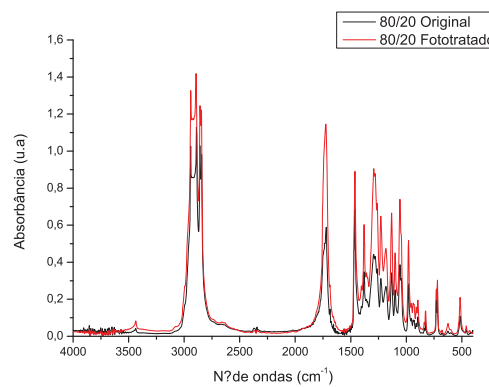


Figura 18-b. Espectro de FTIR da blenda 80/20

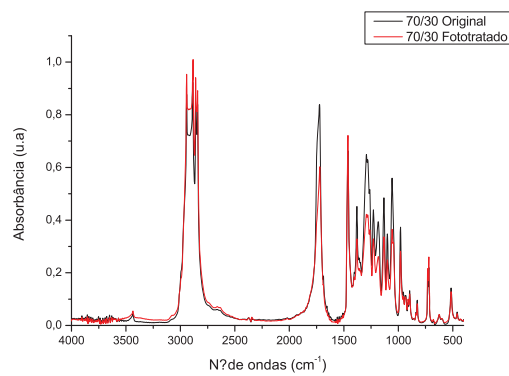


Figura 18-c. Espectro de FTIR da blenda 70/30

Tabela 4- Índice de carbonila das amostras depois da radiação UV

Amostra	IC
PEBD	0,29
PHB	0,98
90/10	0,41
80/20	1,12
70/30	0,6

5.5.2 Biotratamento

Na figura 19, estão representados os espectros dos filmes de PEBD após o biotratamento em coluna de solo. Não observa-se mudanças significativas nas amostras após serem submetidas ao ensaio de biodegradação. Mumtaz et al (2010) estudaram a biodegradação de sacolas de PE em solo sob condições naturais, e observaram que as amostras após 17-22 meses de exposição ao solo apresentavam alguma alteração morfológica.

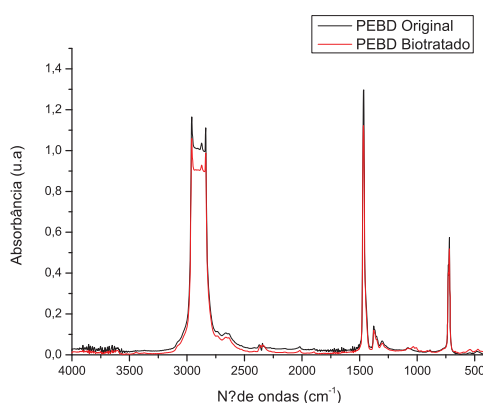


Figura 19. Espectro de FTIR do filme de PEBD

Para os filmes de PHB também não foram observadas alterações significativas após o biotratamento em coluna de solo, figura 20. Alguns estudos evidenciam que a degradação de filmes de PHB pode ocorrer tanto nas diferentes fases (cristalinas e amorfas) do material, dependendo do tipo de enzima, microrganismo e do tempo de biotratamento (SPYROS et al.,1997; TIMMINS et al.,1996). Estudos de biodegradação em água do mar de filmes de PHB e PCL (TSUJI & SUZURYOSHI, 2002), verificaram que as T_f (temperatura de fusão) e T_g (temperatura de transição vítrea) permaneceram inalteradas após 5 semanas de testes, não detectaram mudanças de biodegradação através de medidas de DSC, e concluíram que os processos de degradação ocorreram via mecanismos de erosão superficial. Assim, a degradação ocorre em toda a superfície polimérica, e não sendo possível a detecção de mudanças nos espectros de FTIR.

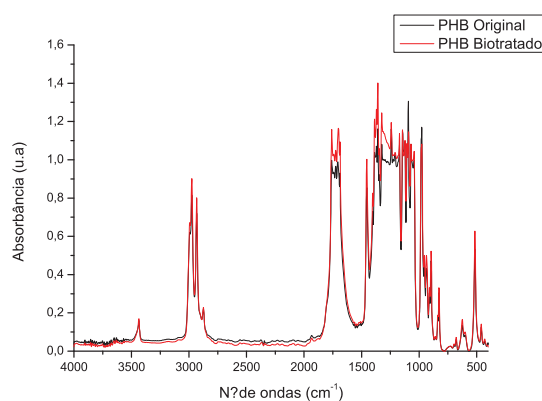


Figura 20. Espectro de FTIR do filme de PHB

Nas figuras 21, 22 e 23 são apresentados os espectros dos filmes das blendas de PEBD/PHB nas diferentes proporções após o biotratamento. Para a blenda PEBD/PHB (90/10) houve um aumento da intensidade em 1720 cm^{-1} (ligação C=O), e o índice de carbonila calculado foi de 0,38.

Para a blenda PEBD/PHB (80/20) não foram observadas mudanças após o biotratamento, já para a blenda de PEBD/PHB (70/30) nota-se uma diminuição das intensidades das bandas em $1720 - 1000\text{ cm}^{-1}$.

Gaboardi (2007) evidencia em seu estudo de blendas de PHB e PEBD nas proporções de 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100, que ocorre uma maior cristalinidade para o PEBD nas blendas com 25% e 50% de PHB. Para as demais blendas a incorporação do PHB reduz a cristalinidade do PEBD independentemente da formulação analisada, e conclui que a presença dos grupos polares e da rigidez da cadeia do PHB dificulta o processo de cristalização. Assim o aumento da concentração de PHB causa uma desorganização das cadeias de PEBD diminuindo a cristalinidade, facilitando o ataque microbiano.

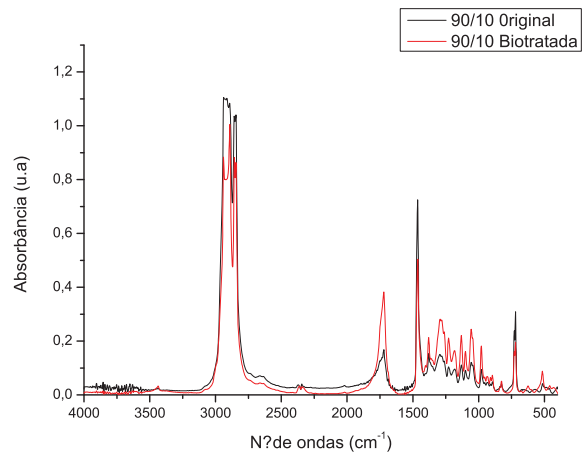


Figura 21. Espectro de FTIR da blenda 90/10

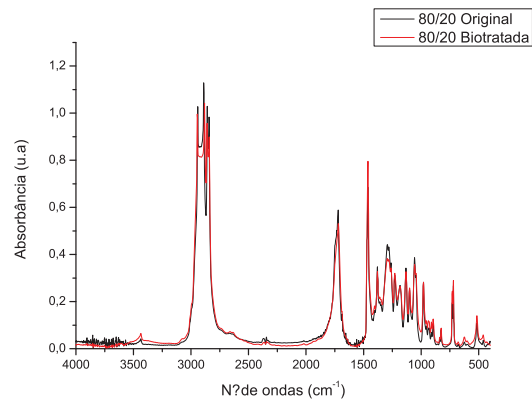


Figura 22. Espectro de FTIR da blenda 80/20

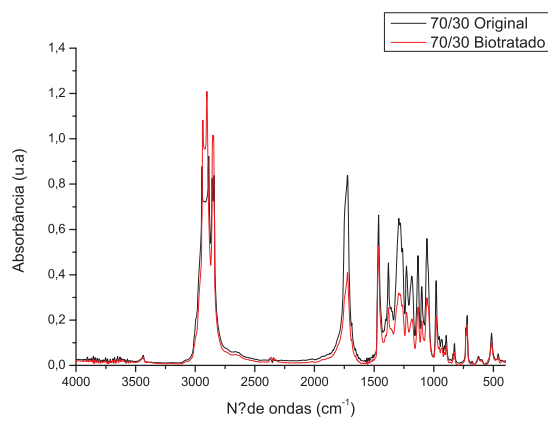


Figura 23. Espectro de FTIR da blenda 70/30

5.5.3 Foto e Biotratamento

Na figura 24 apresentam-se os espectros de FTIR dos filmes de PEBD após os diferentes tratamentos. Na tabela 5 estão os índices de carbonila calculados após cada tratamento.

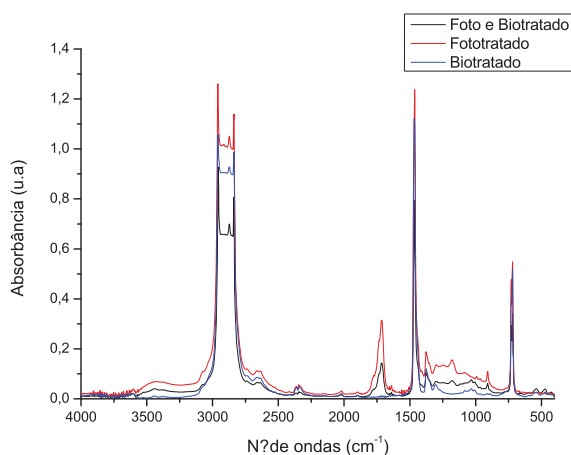


Figura 24. Espectro de FTIR do filme de PEBD

Tabela 5. Índice de carbonila das amostras de PEBD

Tratamento	IC
Fotodegradação	0,29
Biodegradação	0,0
Foto + biodegradação	0,12

Os resultados observados mostram que os filmes de PEBD previamente fototratados são suscetíveis à colonização da superfície polimérica, devido a presença de grupos carbonílicos, que são prontamente utilizados na biodegradação, evidenciado pela diminuição do IC após o tratamento. Segundo Abd El-Rehim et al (2004), blendas de PEBD e amido previamente expostas a radiação UV seguida de biotratamento em solo são mais biodegradados devido ao efeito sinérgico da ação da luz UV e reações bióticas, pois a fotodegradação induz as reações de oxidação e aceleram a taxa de biodegradação.

Os filmes de PHB não apresentaram mudanças na estrutura polimérica após os diferentes tratamentos, figura 25.

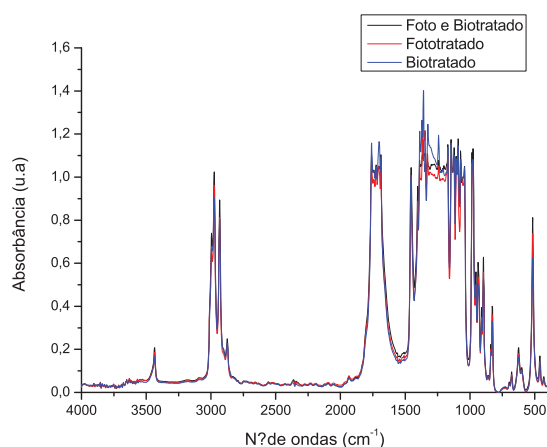


Figura 25. Espectro de FTIR do filme de PHB

Como dito anteriormente, o ataque microbiano pode ocorrer nas diferentes fases (cristalina e amorfa) dos filmes de PHB, não sendo evidenciadas pela técnica de FTIR alterações estruturais.

Na figura 26 estão apresentados os espectros de FTIR após os tratamentos foto e biodegradação das diferentes blendas de PEBD/PHB. Também foram calculados os índices de carbonila, apresentados na tabela 6.

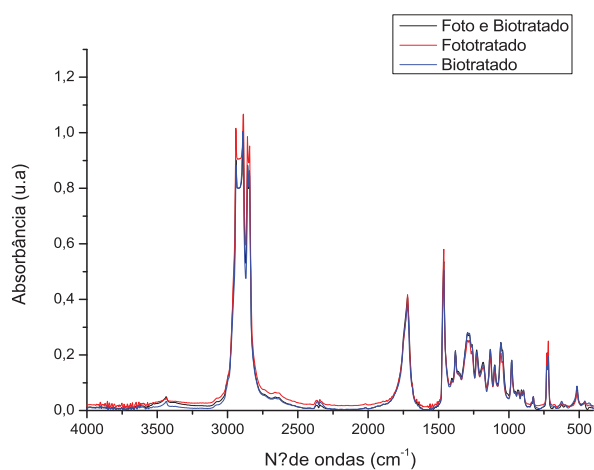


Figura 26. Espectro de FTIR da blenda 90/10

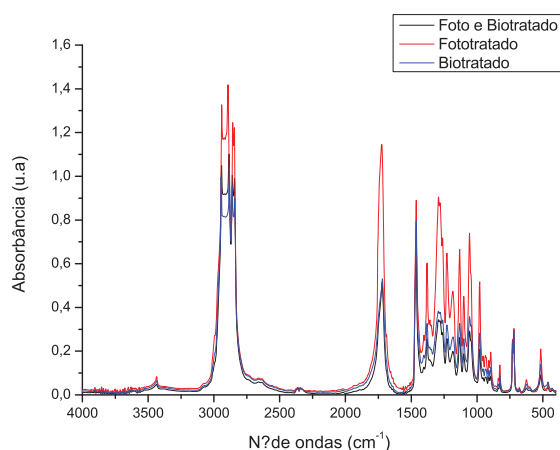


Figura 27. Espectro de FTIR da blenda 80/20

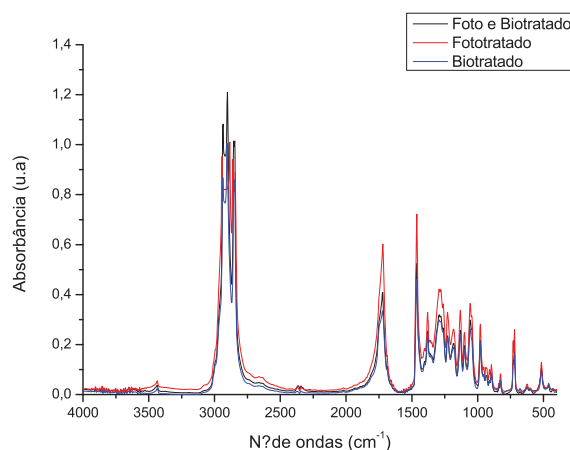


Figura 28. Espectro de FTIR da blenda 70/30

Tabela 6- Índice de carbonila das amostras das blendas de PEBD/PHB

Amostra	Fotodegradação	Biodegradação	Foto + Biodegradação
90/10	0,41	0,38	0,40
80/20	1,12	0,52	0,50
70/30	0,60	0,40	0,40

Para a blenda PEBD/PHB 90/10 não foram observadas alterações após os diferentes tratamentos, porém é possível notar que houve diminuição do índice de carbonila (C=O), sugerindo a ação dos microrganismos.

Na blenda 70/30 o efeito da luz UV sobre o biotratamento também diminuiu a intensidade da banda em 1720 cm^{-1} . Provavelmente a morfologia da blenda

PEBB/PHB (70/30) pode ter sido o fator determinante na sua biodegradabilidade em solo após o fototratamento, pois como observado anteriormente a imiscibilidade entre os polímeros PHB e PEBD, tenha facilitado os processos de oxidação pela ação da luz UV, e posterior hidrólise, devido a adesão dos microrganismos aumentando a taxa de biodegradação.

5.6 MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA (MLP)

As análises de MLP foram feitas com o objetivo de investigar possíveis alterações morfológicas na superfície das amostras após os diferentes tratamentos.

5.6.1 Filmes originais

Nas figuras 29 e 30 estão representadas as análises de MLP dos filmes de PEBD e PHB. Nestas figuras observa-se a presença de rugosidade superficial, característica desses polímeros, assim como a presença de pequenos grânulos no filme de PHB



Figura 29. MLP do filme de PEBD



Figura 30. MLP do filme de PHB

As figuras 31, 32 e 33 apresentam as MLP das blendas 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente. É possível notar que não existem diferenças significativas entre as superfícies das amostras. A seta vermelha na figura 32 aponta para o PHB na blenda, sendo possível notar que os dois polímeros PEBD e PHB são imiscíveis.

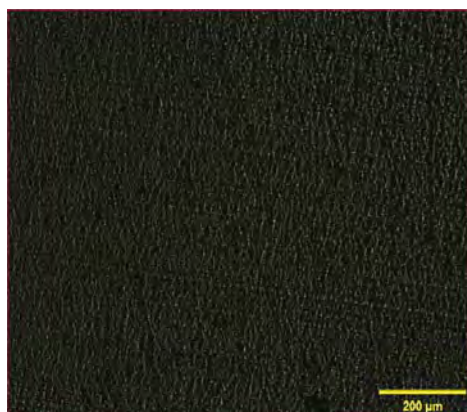


Figura 31. MLP da blenda 90/10

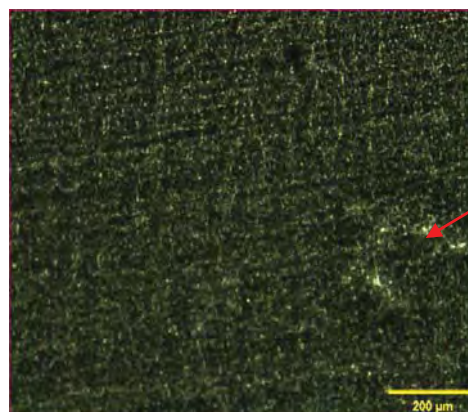


Figura 32. MLP da blenda 80/20

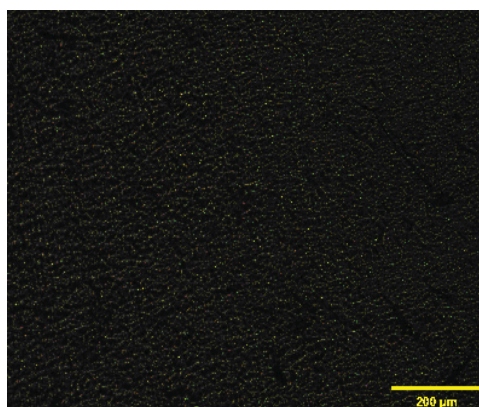


Figura 33. MLP da blenda 70/30

5.6.2 Filmes fototratados

As análises de MLP destas amostras estão representadas nas figura 34, 35, 36, 37 e 38.

Na superfície do filme de PEBD (Figura 34), é possível notar que a amostra não sofreu qualquer alteração após ser exposta à luz UV. Weiland et al (1995) observaram modificações na superfície de filmes de PEBD apenas quando estes continham aditivos pró-oxidantes.

Na figura 35 é apresentada a MLP do filme de PHB, não sendo possível notar modificações relevantes quando comparado ao filme original, os pontos escuros indicados pelas setas são grânulos de PHB.

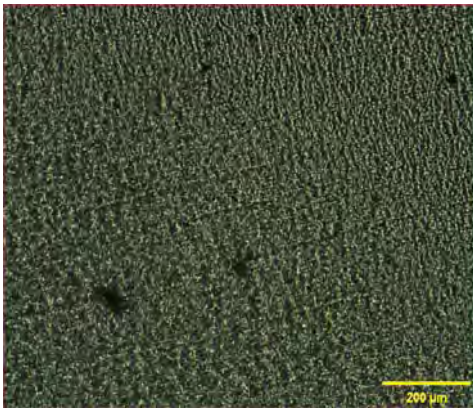


Figura 34. MLP do filme de PEBD

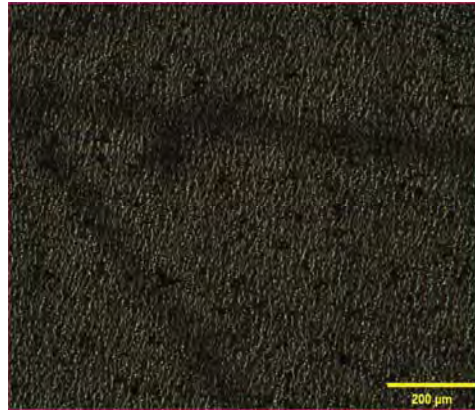


Figura 35. MLP do filme de PHB

Nas figuras 36, 37 e 38 são apresentadas as MLP das blendas 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente. Não são observadas grandes modificações após o fototratamento.

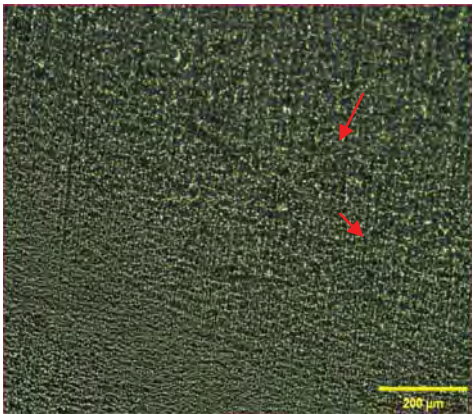


Figura 36. MLP da blenda 90/10

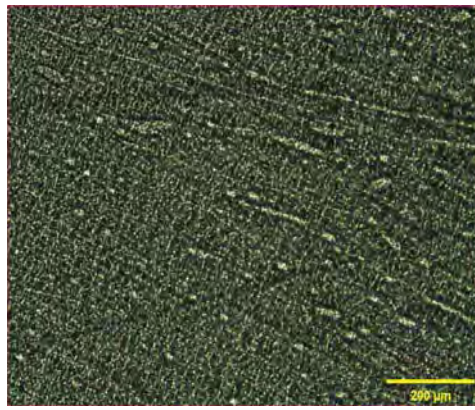


Figura 37. MLP da blenda 80/20

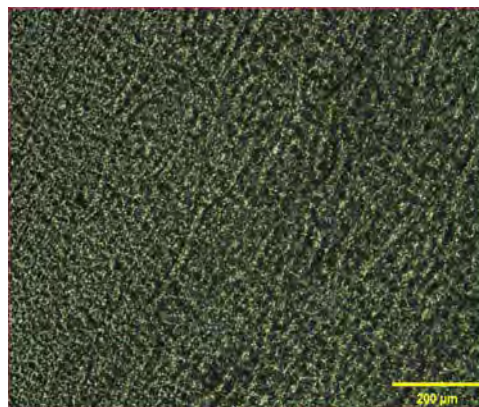


Figura 38. MLP da blenda 70/30

5.6.3 Filmes biotratados

As figuras 39 e 40 apresentam as MLP dos filmes de PEBD e PHB apenas biotratados, sendo possível notar que a amostra de PEBD apresenta coloração mais clara e amostra de PHB apresentou rachaduras, indicando início de degradação.

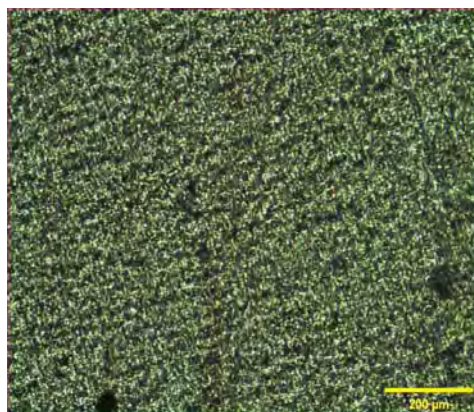


Figura 39. MLP do filme de PEBD

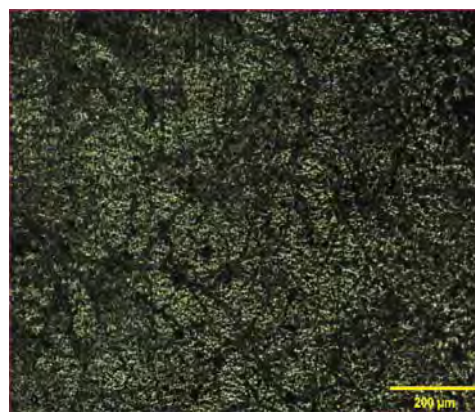


Figura 40. MLP do filme de PHB

As figuras 41, 42 e 43 apresentam as MLP das blendas 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente.



Figura 41. MLP da blenda 90/10

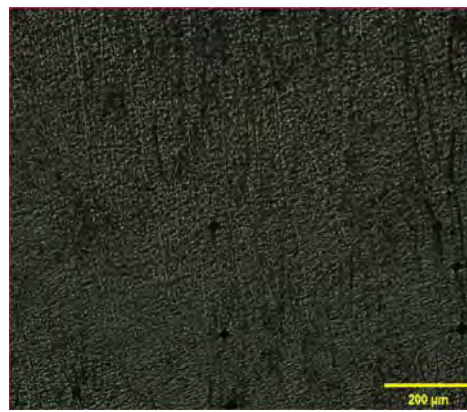


Figura 42. MLP da blenda 80/20



Figura 43. MLP da blenda 70/30

A blenda 70/30 foi a amostra que mais sofreu modificações após ser biotratada, apresentando-se mais clara e com mais estrias superficiais.

5.6.4 Filmes foto e biotratados

A análise do filme de PEBD (figura 44), não apresenta qualquer modificação, confirmando a hipótese de que por ser um polímero sintético possui maior resistência à degradação.



Figura 44. MLP do filme de PEBD

As figuras 45 e 46 são referentes a MLP do filme de PHB, observa-se que esta foi biodegradada, uma vez que sua superfície apresenta-se com muitas irregularidades, além de mudanças na coloração, quando comparada à amostra original e aos demais filmes.

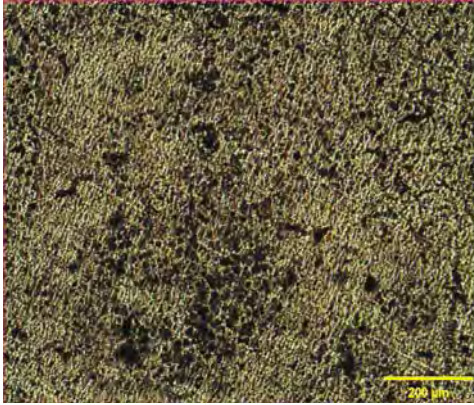


Figura 45. MLP do filme de PHB

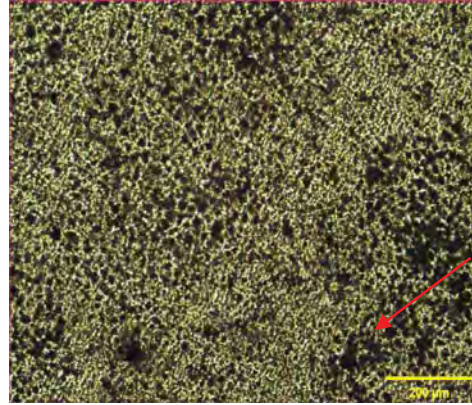


Figura 46. MLP do filme de PHB

Na figura 47 está apresentada a MLP da blenda 90/10, sendo a blenda que menos sofreu degradação, confirmando a hipótese de que por conter mais polímero sintético seria mais resistente à degradação.



Figura 47. MLP da blenda 90/10

A figura 48 refere-se a MLP da blenda 80/20, é possível observar que a superfície da amostra sofreu grandes modificações quando comparada com a MLP da blenda 80/20 original, são observados furos, estiramentos e irregularidades. As setas indicam os pontos onde as modificações foram maiores.

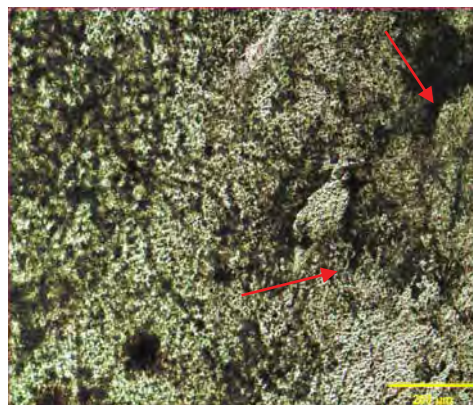


Figura 48. MLP da blenda 80/20

As figuras 49 e 50 apresentam a MLP da blenda 70/30, sendo a blenda que mais sofreu degradação, uma vez que era composta por 30% de polímero natural, a MLP da superfície da blenda apresenta-se com muitos estiramentos, irregularidades e mudanças na coloração quando comparada com a amostra original.

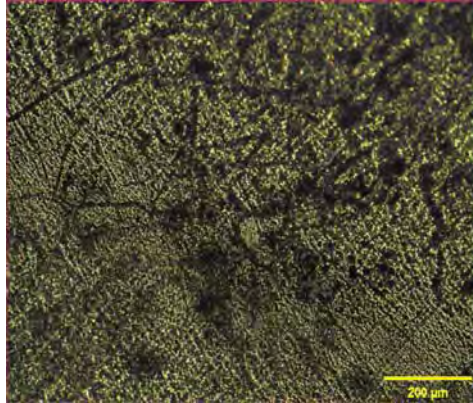


Figura 49. MLP da blenda 70/30

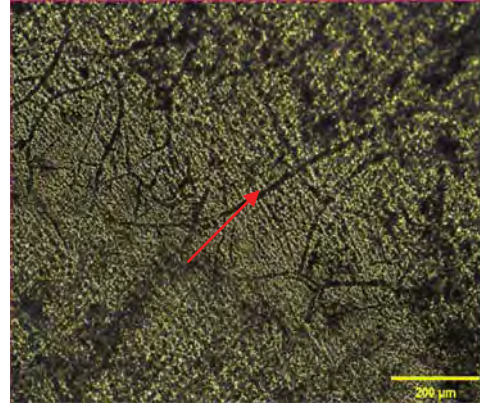


Figura 50. MLP da blenda 70/30

6. CONCLUSÕES

A mistura de polímeros sintéticos com polímeros biodegradáveis é uma alternativa para diminuir o tempo de residência dos materiais plásticos nos lixões. Observou-se que as blendas que contêm mais polímero natural (PHB) em sua composição são mais suscetíveis à degradação, confirmado pelas medidas de ângulo de contato, FTIR e MLP. O fototratamento das blendas com luz UV, foi um passo importante para o processo de degradação, pois induziu nas cadeias poliméricas a formação de grupos carbonila tornando a superfície mais hidrofílica e favorecendo a ação dos microrganismos do solo. Já para o filme de PHB observou-se pouca mudança, devido ao curto tempo de experimentação. Para o filme de PEBD não observou-se mudanças significativas após o biotratamento, porém após o fototratamento é possível notar através do espectro de FTIR o aparecimento de banda devido a presença carbonila, sugerindo que houve oxidação das cadeias de PEBD após a exposição à luz UV. Os filmes de PEBD apenas biotratados não apresentaram mudanças significativas, porém os foto e biotratados apresentaram diminuição do índice de carbonila, provavelmente devido a ação dos microrganismos presentes no solo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL-REHIM, H.A; HEGAZY. E. A; ALI, A.M; RABIE, A.M. Synergistic effect of combining UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 163, p. 547-556, 2004.
- ABOU-ZEID, D.M.; MUELLER, R.J.; DECKWER, W.D. Biodegradation of Aliphatic Homopolyesters and Aliphatic-Aromatic Copolyesters by Anaerobic Microorganisms. **Biomacromolecules**, v. 5, p.687-697, 2004.
- 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.513-551, 2003.
- ALBERTSSON, A. C.; ANDERSSON, S. O.; KARLSSON, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, n. 18, p. 73-87, 1987.
- ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. The influence of biotic and abiotic environments on the degradation of polyethylene. **Progress in Polymer Science**, v. 15, p.77-192, 1990.
- ALBERTSSON, A.C.; KARLSSON, S. Environment-adaptable polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 41, p.45-349, 1993.
- AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. **Polymer International**, v. 47, p.89-144, 1998.
- ANDRADY AL. Wavelength sensitivity in polymer photodegradation. **Advanced Polymer Science**, v. 128, p. 49 e 94, 1994
- ANDERSON, A. J.; DAWES, E. A.; Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. **Microbiol. Rev.**, v. 54, p. 450-472, 1990.
- ASTM G 154: 2006. (Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials), ASTM International, West Conshohocken, USA .2006.
- ASTM D883-00, Standard Terminology Relating to Plastics, 2000
- BAIRD, C. Química Ambiental. 2 ed. Porto Alegre: Bookman. p. 535-574, 2002.
- BENNET, J.W., FAISON, B.D. Use of fungi in Biodegradation. **Manual of Environmental Microbiology**. p 758-765. 1997

BILLMEYER, F. W. J. – “*Textbook of Polymer Science*” – Wiley- Interscience, USA 1984.

BYUNTAE,L., ANTHONY,L.P.,ALFRED,F.,THEODORE,B.B. Biodegradation of degradable plastic polyethylene by *Phanerocheate* and *Streptomyces* species. **Applied Environmental Microbiology**, v. 57, p.78- 688, 1991.

CANEVAROLLO, S. V.J. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber. 183 p. 2004

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progr. Polym. Sci.** v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; SWIFT, G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. **Polymer Degradation and Stability**, n. 81, p. 341-351, 2003.

COUTINHO, F. M.B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência Tecnologia**, v.13, n.1, p.1-13, 2003.

COUTINHO, F.M.B.; 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). **Holos**, ano 20, 2004.

DESHMUKH, R. R.; BHAT, N. V. The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films. **Material Resource Innovation**, n. 7, p. 283-290, 2003.

DOI, Y. Microbial Polyesters. 1990. In: ROCHA, R. C. S. et al. Controle da Biossíntese de Poli-hidroxialcanoatos Bacterianos Através do Fluxo de Substratos. **Química Nova**, v. 30, n. 01, p. 53-55, 2007.

ELDSATER, C.; KARLSSON, S.; ALBERTSSON, A.C. Effect of abiotic factors on the degradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hidroxyvalerate) in simulated and natural composting environments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, n. 2, p.177-183, 1999.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solo**, 2ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA, 1997.

ERLANDSSON, B.; ALBERTSSON, A.C.; KARLSSON, S. Molecular weight determination in degraded oxidizable and hydrolyzable polymers giving deviation from accurate using calibration and the Mark-Houwink-Sakaruda (MHS) equation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 57, n. 1, p. 15-23, Jul.1997.

ESPOSITO E.; AZEVEDO, J.L. **Fungos: uma introducao a biologia, bioquimica e biotecnologia**, Educs, Caxias do Sul, 2004.

FADINI, P.S.; FADINI, A.A.B. Lixo: desafios e compromissos. Cadernos temáticos de Química Nova na Escola. São Paulo: **Sociedade Brasileira de Química**. n 1, p. 9-18, 2001.

FALCONE, D.M.B.; AGNELLI, J.A.M.; FARIA, L.I.L. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 17, n. 1, p.5-9, 1997.

FALCONE, D.M.B.; AGNELLI, J.A.M.; FARIA, L.I.L. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 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 microrganismos de rio poluído e efluente bruto de refinaria de petróleo. Dissertação de mestrado. 57 p. Instituto de Biociências- UNESP- Rio Claro. 2009

FARIA, A.U; FRANCHETTI, S.M.M. Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia. **Polímeros**.v. 20, n.2, p. 141-147, 2010

FECHINE, G.J.M; DOS SANTOS, J.A.B.; RABELLO, M.S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial, **Química Nova** v.29 n.4, p.674-680, 2006.

FIALHO L. L.; SILVA W.T.L; MILORI, D.M.B.P.; SIMÕES M.L.; Neto L.M. Monitoramento Químico e Físico do Processo de Compostagem de Diferentes Resíduos Orgânicos. Circular Técnica –EMBRAPA Instrumentação Agropecuária, São Carlos, 2005

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

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

FREIRE, O. **Solos das regiões Tropicais**. FEPAF, Botucatu, 2006.

GABOARDI, F. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de PHB e PEBD com e sem aditivos pró- oxidantes. Dissertação de mestrado. 141 p. Universidade São Francisco. Itatiba. 2007

GONÇALVES, S.P.C. Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação de microrganismos do solo. Tese de Doutorado. 159 p. Instituto de Biociências. UNESP- Rio Claro. 2009

GILAN, I.; HADAR, Y.; SIVAN, A. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. **Applied Microbial and Cell Physiology**, v. 65, p.97-104, 2004

GLASS JE, Swift G. Agricultural and synthetic polymers: biodegradation and utilization. In: ACS Symp Ser, vol. 433. Washington, DC: Am Chem Soc; p. 9e64. 1989

GOMEZ, J. G. C.; RODRIGUES, M. F. A.; ALLI, R. C. P.; SILVA, L. F.; OLIVEIRA, M. S.; BUENO NETTO, C. L.; Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polimeros, São Paulo, Brasil, 1993.

GOMEZ, J. G. C.; BUENO NETTO, C. L. Produção de poliésteres bacterianos. In: LIMA, U. D. A. Biotecnologia Industrial. v. 3 São Paulo: Editora Edgar Blucher, p. 219-248, 2001

GRASSIE, N. ; MURRAY, E.J.; HOLMES, P.A. The Thermal degradation of poly(-(D)-b-hydroxybutyric acid). Part.2. Changes in molecular weight. **Polymer Degradation and Stability**, v. 6, n. 2 , p.95-103, 1984.

GUGUMUS F. Re-evaluation of the stabilization mechanisms of various light stabilizer classes. **Polymer Degradation and Stability**, v.39, p. 117e35, 1993

GUNARATNE, L.; SHANKS, R.A. Melting and thermal history of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) using step-scan DSC. **Thermochemica Acta**, v. 430, n. (1-2), p.183-190, 2005.

HAKKARAINEN, M.; KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A. Biodegradation of polyethylene followed by assimilation of degradation products *in* MATSUMURA, S.; STEINBÜCHEL, A. **Biopolymers: Miscellaneous biopolymers and biodegradation of polymers**, v.9, Wiley-vch, p. 369-394, 2003.

IBGE, disponível em <www.ibge.org>. Acesso em 10 março de 2010.

INNOCENTINI-MEI, L.H.; MARIANI, P. D. S. C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs), Campinas, 2005. Distribuição gratuita.

JAKUBOWICZ, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). **Polymer Degradation and Stability**, n. 80, p.39-43, 2003.

JANIGOVA, I.; LACIK, I.; CHODAK, I. Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, n.1, p.35-41, 2002.

KANZIZ M. et al. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy for monitoring and determining the degree of crystallization of polyhydroxyalkanoates (PHAs). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 388, n. 5-6, p. 1207-1213, 2007.

KARLSSON, S.; ALBERTSSON, A.C. Biodegradable polymers and environmental interaction. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n.8 , p.1251-1253, 1998.

KUMAGAI, Y.; DOI, Y. Biodegradation of microbial polyesters in the marine environment. **Polymer. Degradation and Stability**.v. 36. p 173-177. 1992

LEE, B.; POMETTO, A. L.; FRATZKE, A.; BAILEY, T. B. Biodegradation of degradable plastic polyethylene by *Phanerochaete* and *Streptomyces* species. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 57, n. 3, p. 678-685, 1991.

MADIGAN M.T.; MARTINKO J.M.; PARKER J. **Microbiologia de Brock**. 10 ed., Pearson Education do Brasil, São Paulo, 2004.

MENEZES, M. G.; BARBOSA, R. M.; JÓFILI, Z. M. S.; MENEZES, A. P. A. B. Lixo, cidadania e ensino: entrelaçando caminhos. **Química Nova na escola**, v. 22, p.38-41, 2005.

MERGAERT J. et al. Microbial degradation of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 59, n.10, p. 3233-3238, 1993.

MERGAERT, J.; RUFFIEUX, K.; BOUBAN, C.; STORMS, V.; WAGEMANS, W.; WEBB, A.; ANDERSON, C.; WOUTERS, A.; WINTERMANTEL, E.; SWINGS J. In vitro biodegradation of polyester-based plastic materials by selected bacterial cultures. **Journal of Polymers and Environment**, v. 87, n.1 , p.17-27, 2000.

MUMTAZ, T.; KHAN, M.R., HASSAN, M.A. Study of environmental biodegradation of LDPE films in soil using optical and scanning electron microscopy – **Micron**. v. 5,p. 430-438, 2010.

ORHAN, Y.; HRENOVIC, J.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil conditions. **Acta Chim. Slov**, v.51, p.579-588, 2004.

PINCHUK, L.S., MAKAREVICH, A.V., VLASOVA, G.M., KRAVTSOV, G.A., SHAPOVALOV, V.A. Electred- thermal analysis to assess biodegradation of polymer composites. **International Biodegradation and Biodeterioration**, v. 54, p.13-18, 2004.

POSPISIL J, HORAK Z, KRULIS Z, NESPUREK S. The origin and role of structural inhomogeneities and impurities in material recycling of plastics. **Macromol Symp**, v. 35, p. 247e63, 1998

POSPISIL, J.; PILAR, J.; BILLINGHAM, N.C.; MAREK, A.; HORAK, Z.; NESPUREK, S. Factors affecting accelerated testing of polymer photostability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n.3 , p.417-422, 2006.

QUENTAL, A.C; CARVALHO, F.P; TADA, E.S; FELISBERTI, M.I; Blendas de PHB e seus copolímeros: Miscibilidade e Compatibilidade. **Química nova**, v. 33, n 2, p. 438-446, 2010

RANBY B. Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers. **J Anal Appl Pyrolysis** , v.15, p. 237-47, 1989

REDDY, C.S.K.; GHAI, R.; RASHMI; KALIA, V.C. Polyhydroxyalkanoates: on overview. **Bioresource Technology**, v. 87 n. 2, p. 137-146, 2003.

RODRIGUES T.C., "Avaliação da Degradação da Mistura do Polietileno/Amido Empregando a Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear", Dissertação de Mestrado, IMA/UFRJ, 2004.

ROSA, D. S.; CALIL, M.R.; GUEDES, C.G.F.; C.E.O. The Effect of UV-B Irradiation on the Biodegradability of Poly-b-Hydroxybutyrate (PHB) and Poly-Caprolactone (PCL) - **Journal of Polymers and the Environment**, V. 9,n. 3,p.109-113, 2001.

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-épsilon-(caprolactona) em Solo Compostado. **Polimeros**, São Carlos, v. 12, n. 4, p. 311-317. 2002.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. **Biodegradacao: um ensaio com polimeros**, Ed. Moara, Itatiba, 2003.

SANCHES, S.M.; SILVA, C.H.T.P.; VESPA, I.C.G.; VIEIRA, E.M.. A Importância da Compostagem para a Educação Ambiental nas Escolas. **Química Nova na Escola**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química. nº 23. p. 10-13. 2006

SANYAL, P.; SAMADDAR, P.; PAUL, A.K. Degradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by some soil *Aspergillus* spp.. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, p. 257-263, 2006.

SOUZA, J.A.. Tratamento de resíduos sólidos. Informe agropecuário. Belo Horizonte: EPAMIG. v. 26. n. 224. 2005. p. 21-23.

SPYROS, A.; KIMMICH, R.; BRIESE, B.H.; JENDROSSEK, D., 1H NMR imaging study of enzymatic degradation in 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.

SHELDRIK, G.E, VOGL, O. Induced photodegradation of styrene polymers: a survey. **Journal Polymer Engineering Science**, v. 16, n.2, p. 65-73, 2004.

STEINBÜCHEL, A.; VALENTIN, H. E.; Diversity of bacterial polyhydroxyalkanoic acids. **FEMS Microbiology Letters**, v. 128, p. 219 – 228, 1995.

STEINBÜCHEL, A. Polyhydroxyalkanoic acids. 1991. In: DA SILVA, L. F. et al. Produção Biotecnológica de Poli-hidroxialcanoatos para a Geração de Polímeros Biodegradáveis no Brasil. **Quim. Nova**, São Paulo, v. XY, n.00, p. 1-12, 2007.

SUDESH, K.; ABE., H. E.; DOI, Y.; Prog. Polym. Sci. 2000. In: Squio, C. R.; Aragão, G. M. F. Estratégias de Cultivo para Produção dos Plásticos Biodegradáveis Poli(3-hidroxibutirato) e Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) por Bactérias. **Química Nova**, v. 27. n. 4. p. 615-622, 2004

TICE, P., Packaging Materials: 4. Polyethylene for Food Packaging Applications, ILSI Europe. Disponível em <<http://europe.ilsil.org/publications/Report+Series/foodpkgapps4.htm>> Acesso em 01 de Março de 2010.

TIMMINS, R. et al, Macromol Chem Phys 1996. In: LUO, S.; NETRAVALLI, A. N., A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate) during composting, **Polymer. Degradation and Stability.**, v.80, p. 56-66, 2003.

TOMMASI, L.R. A degradação do meio ambiente. São Paulo: Nobel. p.153-156. 1976

TSUJI, H.; SUZURYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater. **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, p. 347-355, 2002.

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

WITHEY, R.E.; HAY, J.N. The effect of seeding on the crystallisation of poly(hydroxybutyrate), and co-poly(hydroxybutyrate-co-valerate). **Polymer**,v. 40, n.18, p.5147-5152, 1999.

ZHENG, Y.; YANFUL, E.K.; BASSI, A.S. A review of plastic waste biodegradation. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 25, n.4, p.243-250, 2005.

APÊNDICE

APÊNDICE – A

Ângulo de contato

Amostra	Inicial	Após o termotratamento
90/10	71,0°	16,0°
80/20	68,4°	20,77°
70/30	82,5°	20,25°
PEBD	73,0°	22,0°
PHB	50,9°	13,29°

Figura 1A. Ângulo de contato dos filmes e blendas termotratados

Espectros de FTIR

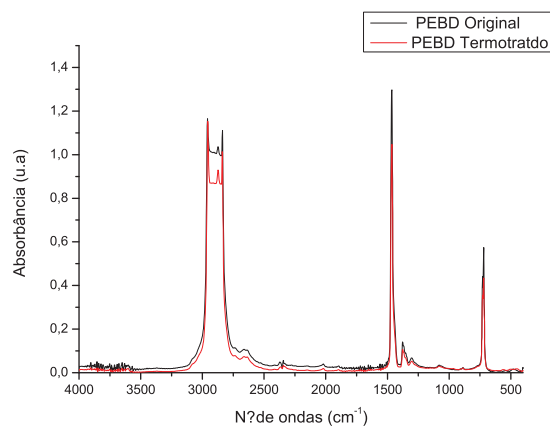


Figura 2A. Espectro de FTIR do filme de PEBD

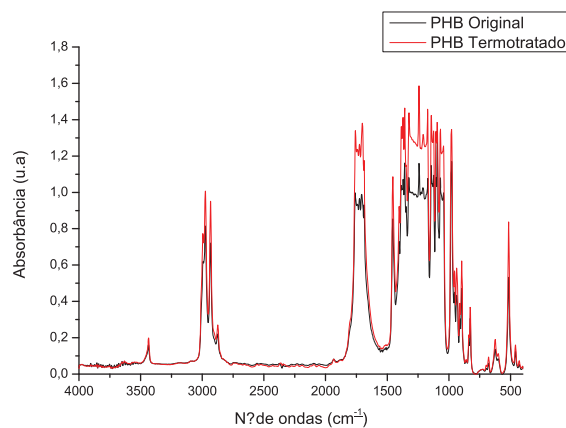


Figura 3A. Espectro de FTIR do filme de PHB

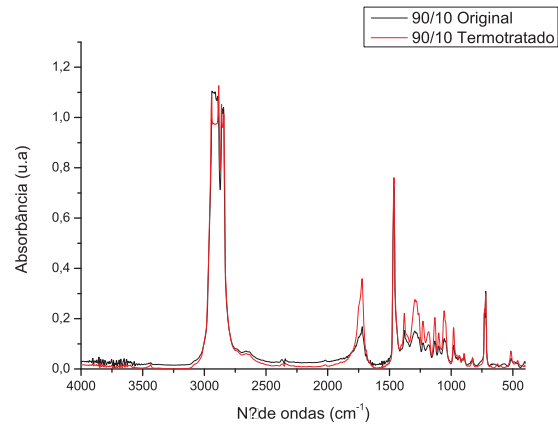


Figura 4A. Espectro de FTIR da blenda 90/10

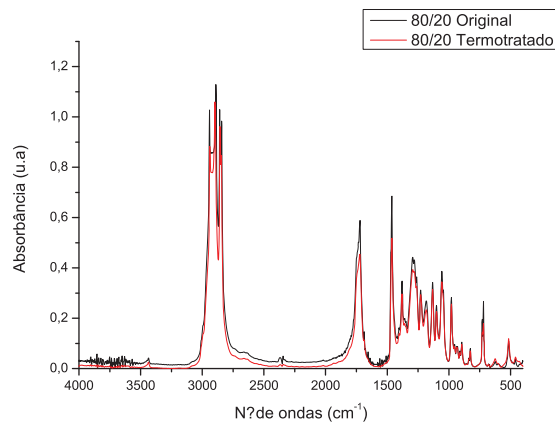


Figura 5A. Espectro de FTIR da blenda 80/20

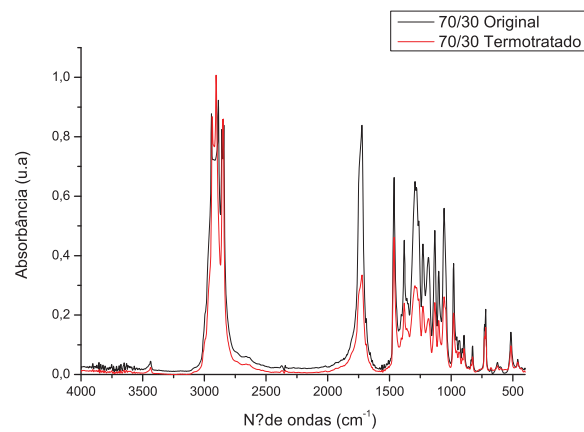


Figura 6A. Espectro de FTIR da blenda 70/30

Microscopia de Luz Polarizada



Figura 7A. Microscopia de Luz Polarizada do filme de PEBD após o termotratamento

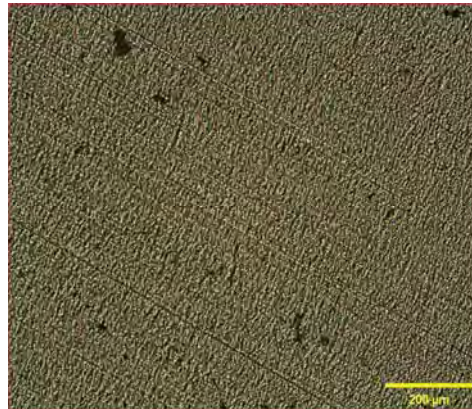


Figura 8A. Microscopia de Luz Polarizada do filme de PHB após o termotratamento



Figura 9A. Microscopia de Luz Polarizada da blenda 90/10 após o termotratamento



Figura 10A. Microscopia de Luz Polarizada da blenda 80/20 após o termotratoamento

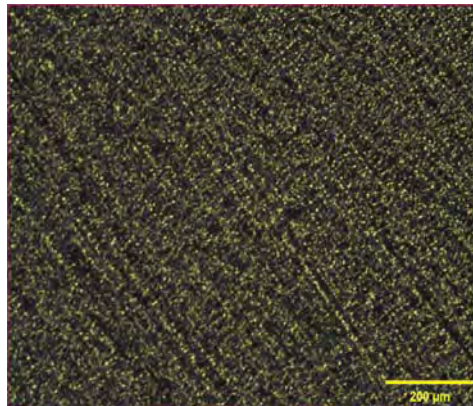


Figura 11A. Microscopia de Luz Polarizada da blenda 70/30 após o termotratoamento

Viviane de Cassia Pereira
(aluna)

Dra. Suely Patrícia Costa Gonçalves
(co- Orientadora)

Profº Drº José Carlos Marconato
(Orientador)