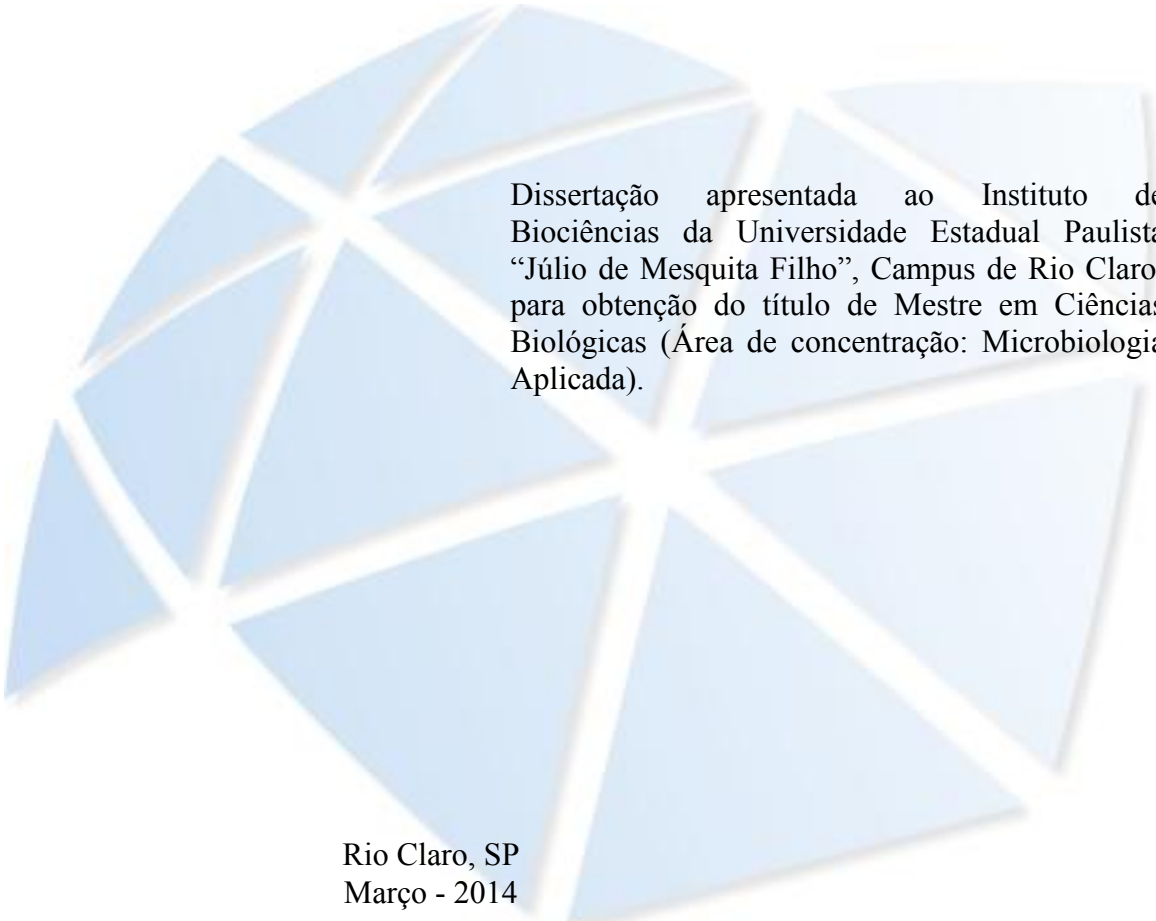

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS

MICROBIOLOGIA APLICADA

BÁRBARA RANI BORGES

**Efeitos do calor e da ação microbiana em filmes de PHBV/ PP-co-PE
Aditivados, em solo**



Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro, para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas (Área de concentração: Microbiologia Aplicada).

Rio Claro, SP
Março - 2014

BÁRBARA RANI BORGES

**Efeitos do calor e da ação microbiana em filmes de PHBV/ PP-co-PE
Aditivados, em solo**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro, para obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas (Área de concentração: Microbiologia Aplicada).

Orientadora: Prof. Dr^a Sandra Mara Martins Franchetti

Co-orientador: Prof. Dr. José Carlos Marconato

*Dedico este trabalho aos meus pais
e ao meu amor, Marco, pela
paciência, companhia e apoio.
Muito apoio.*

AGRADECIMENTOS

A professora Sandra Mara Martins Franchetti por ter me recebido, me orientado e pela confiança creditada a mim.

Ao meu pai, Alfeu, por ter me mostrado o caminho, pelo incentivo e fiel interesse pelo que eu faço. À minha mãe, Dadiney, e irmã, Irina, pelo apoio e por estarem sempre comigo de todas as formas, mesmo de longe.

Ao meu amor, Marco Barcelos, por sua companhia, que assim me segurou tão longe de casa, e pela paciência após tantas saudades.

Aos companheiros do Laboratório de Tratamento de Polímeros por todas as contribuições na execução dos experimentos.

Aos amigos que encontrei durante o mestrado, Adriano Uemura, Mariana Barato e Rafael Rodrigues pelos momentos de descontração e por tudo o que aprendi com eles.

Aos professores do programa de pós-graduação em Microbiologia Aplicada.

À Nayara, sem você eu estaria muito longe daqui.

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro, pelo curso oferecido.

Ao professor Jorge Nicoletti, professor muito gentil, que me apresentou a presente possibilidade.

A CNPq, por fomentar esse trabalho através da bolsa de mestrado.

Sou grata a todos os que contribuíram direta ou indiretamente para o meu crescimento.

“Você ganha força, coragem e confiança em toda experiência em que você encara o seu medo. Você deve fazer aquilo que pensa que não pode fazer.”

Eleanor Roosevelt

“O que somos está em constante evolução.”

Desconhecido

“Não há acaso ou destino que possa impedir uma alma determinada.”

Ella Wheller Wilcox

RESUMO

As blendas de polímeros biodegradáveis com sintéticos constituem um campo promissor para a aplicação de materiais poliméricos, visando uma degradação mais rápida no meio ambiente, uma vez que a quantidade dos resíduos plásticos tem aumentado significativamente na última década. Este assunto necessita de muita investigação ainda sobre a resposta destas blendas a diferentes tratamentos, visando sua degradação. As blendas empregadas neste estudo foram de um polímero biodegradável, o poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), 80%, com um copolímero sintético, o Polipropileno-co-polietileno (PP-co-PE), em quantidade 20%, com e sem aditivo pró-oxidante. Filmes destas blendas foram preparados por fusão em prensa com pressão controlada a partir de pellets. Estes filmes foram, então, submetidos ao termotratamento a 100°C durante 40 h e seguido de biotratamento em colunas de solo. As caracterizações dos filmes antes e após os tratamentos foram feitas através de infravermelho com transformada de Fourier, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e teste de crescimento microbiano em placa. O filme de PHBV, após o tratamento com calor, foi totalmente biodegradado durante três meses em solo. O período do experimento não foi suficiente para que os filmes de PP-co-PE sofressem biodegradação, embora tenha havido adesão microbiana em sua superfície, após seis meses. A maior taxa de degradação da blenda sem aditivo foi após o termo/ biotratamento durante três meses, enquanto as blendas com aditivo apresentaram a maior taxa de degradação, após três meses enterradas em solo, sem o prévio tratamento por calor. Portanto, o aditivo influenciou significativamente o processo de biodegradação, na ausência do pré-tratamento com calor.

ABSTRACT

Biodegradable synthetic polymers blends are a promising for the application of polymeric materials, aiming a faster degradation in the environment, even the amount of plastic waste is significantly increased over the last decade. This subject needs much further research on the response of these blends to different treatments to their degradation. The blends used in this study are biodegradable polymers such as poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) with a synthetic copolymer, the polypropylene-co-ethylene (PP-co-PE), in minor concentrations, with and without pro-oxidant additive. These blends films are prepared by melting in pressure-controlled press from pellets obtained previously in an internal mixer (torque rheometer), followed by cryogenic break, these films will be submitted to termotreatment at 100° C for 40 h and after to biotreatment in soil columns. The film analyzes will be made by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and growth test plate. The PHBV film, after the heat treatment, was completely biodegraded during 3 months in soil. The experimental period was not enough to the PP-co-PE films underwent biodegradation, although there has been microbial adhesion on their surface, after six months. The highest degradation rate of the no additive blend was after the thermal/biotreatment during 3 months, while the additive blends presented the highest degradation rate after 3 months buried in soil, without prior heat treatment. Therefore the additive influenced significantly the biodegradation process, in the absence of the heat pre treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Estrutura química condensada dos PHAs	08
Figura 02 – Estrutura química do monômero Propileno (gás)	09
Figura 03 – Estrutura química condensada do PP	09
Figura 04 – Representação de blocos de propileno e etileno, respectivamente com m e n unidades monoméricas, em um copolímero de propileno-etileno	11
Figura 05 – Mecanismo de degradação dos polímeros oxi-biodegradáveis	13
Figura 06 – Etapas da biodegradação e tipos de deterioração	15
Figura 07 – Polímeros utilizados nos experimentos	26
Figura 08 – Esquema do preparo de filmes poliméricos	27
Figura 09 – Representação do recorte dos filmes	27
Figura 10 – Solo utilizado nos experimentos	28
Figura 11 – Peneira em malha 2mm	28
Figura 12 – pHmêtro	29
Figura 13 – Lâmpada Ultravioleta (UV)	31
Figura 14 – Metodologia de teste em placa por discos de papel	32
Figura 15 – Metodologia de teste em placa por agulha bacteriológica	32
Figura 16 – Representação de coluna de solo	34
Figura 17 – Filme dentro da coluna	34
Figura 18 – Coluna de solo	34
Figura 19 – Sistema de capilaridade por espuma	35
Figura 20 – Esterilização dos filmes poliméricos com hipoclorito	35
Figura 21 – Zona de crescimento dos micro-organismos no teste em placa por discos de	

papel	40
Figura 22 – Zona de crescimento dos micro-organismos no teste em placa por agulha bacteriológica	40
Figura 23 – Crescimento microbiano na superfície das colunas de solo	43
Figura 24 – Filmes poliméricos após 3 meses de biotratamento	43
Figura 25 – Micrografias de M.O. dos filmes de PHBV	44
Figura 26 - Micrografias de M.O. dos filmes de PP-co-PE	44
Figura 27 – Micrografias de M.O. dos filmes de PHBV/PP-co-PE	45
Figura 28 – Micrografias de M.O. dos filmes de PHBV/PP-co-PE/Aditivo	45
Figura 29 - Micrografias de MEV dos filmes de PHBV	46
Figura 30 - Micrografias de MEV dos filmes de PP-co-PE	47
Figura 31 - Micrografias de MEV dos filmes de PHBV/PP-co-PE	48
Figura 32 - Micrografias de MEV dos filmes de PHBV/PP-co-PE/Aditivo	49
Figura 33 - FTIR dos filmes de PHBV	51
Figura 34 - FTIR dos filmes de PP-co-PE	52
Figura 35 - Espectro de FTIR de amostras de PHBV/PP-co-PE original, termotratada, biotratada por 3 e 6 meses e termo/biotratada por 3 meses	53
Figura 36 - FTIR dos filmes de PHBV original, PP-co-PE original e PHBV/PP-co-PE	54
Figura 37 – FTIR dos filmes de PHBV/PP-co-PE/Aditivo original, termotratada, biotratada e termo/biotratada por três meses	54
Figura 38 - Difrátogramas de DRX dos filmes de PHBV antes e após o termotratamento	59
Figura 39 - Difrátogramas de DRX dos filmes de PP-co-PE original, termotratado e termo/biotratado	59
Figura 40 - Difrátogramas de DRX dos filmes de blendas com e sem aditivo antes e após o termo tratamento	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Características do polímero Polipropileno	09
Tabela 02 – Características do polímero Polietileno de Baixa Densidade	10
Tabela 03 – Análises iniciais e finais das características físico-químicas do solo	39
Tabela 04 – Medidas da zona de crescimento dos micro-organismos no teste em placa por discos de papel	41
Tabela 05 – Medidas da zona de crescimento dos microrganismos no teste em placa por agulha bacteriológica	41
Tabela 06 – Variação de Massa (%) dos filmes submetidos ao biotratamento durante três e seis meses. Média da duplicata	42
Tabela 07 – Variação de Massa (%) dos filmes submetidos ao termo/ biotratamento durante três e seis meses. Média da duplicata	42
Tabela 08 – Índice de carbonila de fase amorfa e cristalina de filmes de PHBV, PHBV/PP-co-PE e PHBV/PP-co-PE/Aditivo original, termotratado e biotratados	55
Tabela 09 – Graus de cristalinidade dos polímeros e blendas originais e após biotratados	68
Tabela 10 - Variação do grau de cristalinidade das amostras após termotratamento	58

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01 – Segmentação do mercado de polímeros no Brasil em 2011	05
Gráfico 02 – Consumo de resinas termoplásticas per capita no Brasil	06
Gráfico 03 – Comparação do consumo per capita de produtos plásticos no mundo em Kg/hab dos anos 2005 e 2015	07

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABIQuim	Associação Brasileira da Indústria Química
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATCC	American Type Culture Collection
C	Carbono
°C	Graus Celsius
CH ₄	Metano
Cm	Centímetros
CO ₂	Dióxido de Carbono
DRX	Difração de Raios-X
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ESALQ	Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”
ISO	International Organization for Standardization
FeSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de Ferro
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
G	Gramas
H	Hidrogênio
KCl	Cloreto de Potássio
Kgf	Quilograma-força
KH ₂ PO ₄	Dihidrogenio-fosfato de Potássio
K ₂ PO ₄	Fosfato de Potássio
Kv	Kilovolt
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MgSO ₄ 7H ₂ O	Sulfato de Magnésio
Mm	Milímetros
M _w	Massa molar
NaNO ₃	Nitrato de Sódio
PE	Polietileno
PEAD ou HDPE	Polietileno de alta densidade
PEBD ou LDPE	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)

PELBD ou LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
PEUAPM ou UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD ou ULDPE	Polietileno de ultra baixa densidade
Ph	Potencial de Hidrogênio
PHA	Polihidroxicanoato
PHB	Poli (3-hidroxibutirato)
PHBV	(Poli (3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato))
PP	Polipropileno
PPE	Polipropileno-co-etileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RPM	Rotações por minuto
SP	São Paulo
Tg	Transição vítrea
UNESP	Universidade Estadual Paulista
Unicamp	Universidade de Campinas
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultra-violeta
Δ	Delta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	03
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1 Polímeros	04
3.1.1 Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV)	07
3.1.2 Polipropileno-co-Polietileno (PP-co-PE)	08
3.1.2.1 Polipropileno (PP)	08
3.1.2.2 Polietileno (PE)	10
3.1.2.3 Copolímero PP-co-PE	11
3.1.3 Blendas Poliméricas	12
3.2 Aditivos Pró-oxidantes	12
3.3 Biodeterioração e Biodegradação	13
3.3.1 Biodegradação de PE e PP – Relatos da Literatura	17
3.4 Pré-tratamento – Calor	21
3.5 Metodologias para Avaliação de Biodegradação	22
3.5.1 Teste de Crescimento Microbiano em Meio de Cultura	22
3.5.2 Variação de Massa	22
3.5.3 Microscopia Óptica (M. O.)	23
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
3.5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	24
3.5.6 Difração d Raios-X (DRX)	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Polímeros	25

4.1.2 Preparo dos filmes poliméricos	26
4.1.3 Tamanho e Espessura	27
4.2 Solo	27
4.2.1 Preparo da coluna de Solo	28
4.2.2 Análises do Solo	28
4.2.2.1 pH	29
4.2.2.2 Matéria Orgânica	29
4.2.2.3 Temperatura do Solo	30
4.2.2.4 Umidade	30
4.2.2.5 Capacidade Máxima de Retenção de Água	30
4.3 Teste em Meio de Cultura Sólido	31
4.3.1 Metodologias	31
4.3.2 Meio de Cultura	33
4.3.3 Suspensão de Esporos (diluição seriada da amostra)	33
4.4 Tratamentos	34
4.4.1 Tratamento Microbiano – Colunas de Solo	34
4.4.2 Pré-tratamento – Calor	35
4.5 Métodos de Caracterização dos Polímeros	36
4.5.1 Variação de Massa	36
4.5.2 Microscopia Óptica (M.O.)	36
4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	37
4.5.5 Difração de Raios-X (DRX)	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 Síntese dos filmes poliméricos	38
5.2 Análises do Solo	38

5.3 Zona de Crescimento	40
5.4 Variação de Massa	41
5.5 Avaliação Visual	43
5.6 Microscopia Óptica	44
5.7 MEV	45
5.8 FTIR	50
5.8.1 PHBV	51
5.8.2 PP-co-PE	52
5.8.3 PHBV/PP-co-PE	52
5.8.4 PHBV/PP-co-PE/Aditivo	54
5.8.5 Índice de Carbonila	55
5.9 DRX	57
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
REFERÊNCIAS.....	63
APÊNDICE	72

1 INTRODUÇÃO

Em meio a tantas mudanças e vigorosa evolução da humanidade, a sociedade se encontra diante da era do consumismo e do livre-comércio, onde a qualidade de vida se confunde com o consumo exagerado. Tal questão resulta em um grande conflito ambiental, já que a procura por materiais mais resistentes, versáteis e baratos é muito grande. Estas características são preenchidas por polímeros, macromoléculas, de origem sintética (AMBROSIO et al., 2010).

O uso cada vez mais frequente dos polímeros na sociedade, em suas mais variadas formas, vem produzindo quantidades alarmantes de resíduos sólidos acumulados em aterros sanitários (COELHO et al., 2008; KUMAR et al., 2010). Os polímeros são utilizados como matéria prima para produção de diferentes artigos e estão presentes em quase todos os utensílios de uso cotidiano, tornando-se essenciais para a sociedade atual (GONÇALVES, 2009). Estes são facilmente encontrados em garrafas de refrigerantes, sacolas de supermercados, tubos de encanamento, tintas de parede, brinquedos, talheres, copos, painéis e de para-choques de veículos, revestimentos de paredes e de latas de conserva, mamadeiras, escovas de dente, tapetes, cobertores e pneus, entre muitos outros itens. O descarte inapropriado destes materiais tornou-se motivo de preocupação, isto porque a principal característica dos polímeros é a resistência à degradação microbiológica, ou seja, sua estrutura se mantém quase inalterada no ambiente (FARIA e MARTINS-FRANCHETTI, 2010; ROSA et al., 2002), sofrendo alterações, apenas com o passar de um extenso período de tempo. Tal resistência resulta na durabilidade, de certos materiais mesmo após seu descarte (ROSA et al., 2001, 2002).

Diante de tais dificuldades proporcionadas pelo acúmulo de resíduos de polímeros sintéticos, cresce a busca, por possíveis alternativas para minimizar esses impactos, como por exemplo, a produção de polímeros com maior possibilidade de degradação (ROSA et al. 2002; SILVA e GÓMEZ, 2007), como os chamados biodegradáveis e os oxi-biodegradáveis, que prometem ser uma geração de plásticos descartáveis menos ofensivos para o meio ambiente. Além disso, alguns pré-tratamentos podem ser aplicados aos filmes poliméricos para facilitar a adesão de micro-organismos

ao longo do tempo. Os pré-tratamentos mais comumente utilizados em pesquisas são: aplicação de radiação UV e calor (FECHINE et al., 2006; GUEDRI et al., 2005).

Os polímeros biodegradáveis são classificados de acordo com a forma como são produzidos, que pode ser por via sintética ou natural. A produção de polímeros biodegradáveis sintéticos ocorre a partir de fontes fósseis, petróleo, ou da mistura entre biomassa e petróleo, e é realizada em laboratórios com a adição de grupos susceptíveis ao ataque enzimático, tais como os ésteres. Já a produção de polímeros naturais, é desempenhada principalmente por micro-organismos (BRITO et al., 2011).

O processo de biodegradação advém da atuação de micro-organismos presentes no local de disposição final dos materiais poliméricos em questão e varia de acordo com o tempo de exposição do polímero aos micro-organismos, principalmente fungos (COELHO et al., 2008). Esse processo depende, fundamentalmente, da capacidade de produção de enzimas que hidrolisam os polímeros (FARIA e MARTINS-FRANCHETTI, 2010) e pode ser facilitado pelo uso de aditivos oxi-biodegradáveis adicionados ao polímero.

O princípio dos polímeros oxi-biodegradáveis é fundamentado na adição de grupos químicos funcionais, diretamente à estrutura química do polímero, os quais possibilitam a desintegração do material sintético e, portanto, facilitam a ação de micro-organismos no processo subsequente de biodegradação (CHIELLINI et al., 2003).

Este trabalho teve como finalidade, investigar a biodegradação de filmes poliméricos da blenda composta por um copolímero biodegradável, poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), e um copolímero sintético, Polipropileno-co-polietileno (PP-co-PE), em menor concentração, com e sem aditivo pró-oxidante, através de termotratamento a 100°C e subsequente biotratamento, em colunas de solo.

2 OBJETIVOS

Essa dissertação tem como objetivo geral obter filmes poliméricos por fusão através do uso de prensa hidráulica, dos polímeros de PHBV e PP-co-PE, assim como de blendas de PHBV/PP-co-PE com e sem aditivo pró-oxidante. Avaliar as características morfológicas dos filmes através de microscopia óptica (M.O.), microscopia eletrônica de varredura (MEV), analisar as mudanças estruturais utilizando as medidas de absorção na faixa do infravermelho (FTIR) e difração de raios-X (DRX) antes e após os tratamentos das amostras.

Como objetivos específicos dessa dissertação, pretendem-se:

1. Preparar filmes de PHBV, PP-co-PE e blendas de PHBV/PP-co-PE com e sem aditivo nas proporções, em massa, de 80:20 e 80:19:1, respectivamente;
2. Submeter os filmes à degradação por exposição ao calor e por meio de colunas de solo, contendo micro-organismos do meio ambiente;
3. Analisar as amostras de solo de acordo com as normas específicas;
4. Caracterizar os filmes quanto à sua morfologia através de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura antes e após os tratamentos de degradação;
5. Verificar a colonização dos polímeros por micro-organismos do solo em meio de cultura sólido;
6. Verificar a influência do termotratamento, assim como a influência do aditivo pró-oxidante, na degradação das amostras, através de FTIR e DRX.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros

Os polímeros são compostos químicos de grande dimensão, macromoléculas, caracterizadas pela sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Formados pelos chamados meros, que são unidades químicas semelhantes que se repetem ao longo da cadeia, vindas de monômeros (SPINACÉ e De PAOLI, 2005).

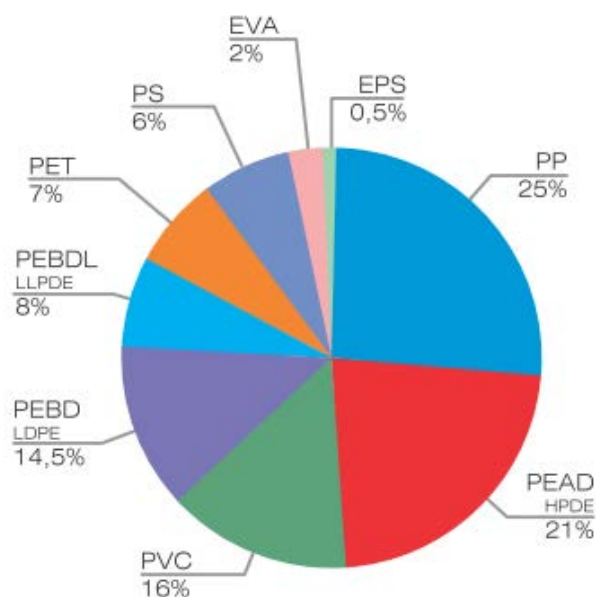
As características dos polímeros estão fundamentalmente vinculadas a sua estrutura, ou seja, nas ligações químicas existentes/ ausentes e na capacidade de realizar novas ligações químicas. Sendo assim, o conhecimento acerca da composição dos materiais poliméricos é importante para determinar a durabilidade do polímero e para entender os processos de degradação e deterioração (SCOTT, 2007).

As cadeias poliméricas estão ligadas entre si através de ligações secundárias (forças de Van der Waals) e estas atuam de forma significativa na expressão das propriedades dos polímeros, pois estão presentes entre moléculas ou entre segmentos de cadeias (LUCAS et al., 2001). Além das ligações existentes nas cadeias, outra forma de interferência nas características dos polímeros é a sua configuração molecular que pode se apresentar irregular, regiões chamadas de amorfas, ou, regular, regiões cristalinas. A região amorfa é aquela caracterizada por completa desordem de moléculas. A matriz amorfa é um líquido muito viscoso, o qual age como uma borracha e dá ao polímero elevada resistência ao impacto (SCOTT, 2007). Ao contrário das regiões amorfas, nas regiões cristalinas os segmentos de cadeias moleculares estão estendidos e arranjados de uma maneira ordenada, formando um empacotamento regular. (MANCINI et al., 1998). A cristalinidade é reduzida com a presença de irregularidades nas cadeias poliméricas, como por exemplo, variações do comprimento das cadeias.

O grande impacto ambiental se dá pelo descarte recorrente das diferentes formas de polímeros, que têm as características necessárias para substituir outros materiais, como madeira, papel, vidro e metal (FARIA e MARTINS-FRANCHETTI, 2010). Características, estas, que conferem durabilidade, inércia e resistência ao ataque microbiano, ausência de substâncias tóxicas, baixo custo, flexibilidade, capacidade de

serem reciclados e versatilidade de aplicação (ROSA et al., 2002), como pode ser observada no Gráfico 01.

Gráfico 01 - Segmentação do mercado de polímeros no Brasil em 2011



Fonte: IBGE, 2012

Sendo: EVA - Espuma vinílica acetinada, EPS - Poliestireno Expandido, PS - Poliestireno, PET - Politereftalato de etileno, PP - Polipropileno, PEBDL – Polietileno de Baixa Densidade Linear, PEBD – Polietileno de Baixa Densidade, PVC - Policloreto de vinila, PEAD – Polietileno de Alta Densidade.

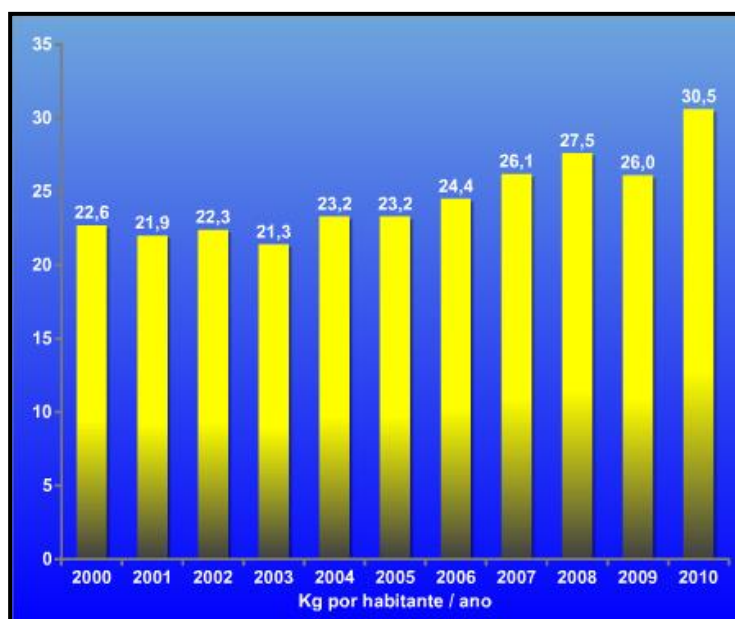
Dentre os polímeros sintéticos mais comuns no comércio e no cotidiano da sociedade em geral, estão presentes o Polipropileno (PP) e o Polietileno (PE), que são classificados como termoplásticos em função das suas características essenciais: boa aparência, isolante térmico e elétrico, resistência ao impacto e baixo custo, o que possibilita sua aplicação em diferentes áreas e variados produtos (SPINACÉ e De PAOLI, 2005).

A demora no processo de degradação do plástico convencional ocorre em virtude da sua composição de resina sintética originada do petróleo, que forma cadeias carbônicas difíceis de sofrer cisões. Assim, os resíduos poliméricos presentes em grande quantidade no ambiente causam riscos à população ao entupirem bueiros e impedirem o escoamento das águas das chuvas. Além dos óbvios problemas de poluição ambiental e

na diminuição da meia-vida dos aterros sanitários por conta do acúmulo de resíduos de origem polimérica, há os riscos à saúde quando incinerados, tais como emissão de dioxinas de Poli(cloreto de vinila) (PVC) (CARASHI et al., 2002; OJUMU et al., 2004; PINTO, 2007).

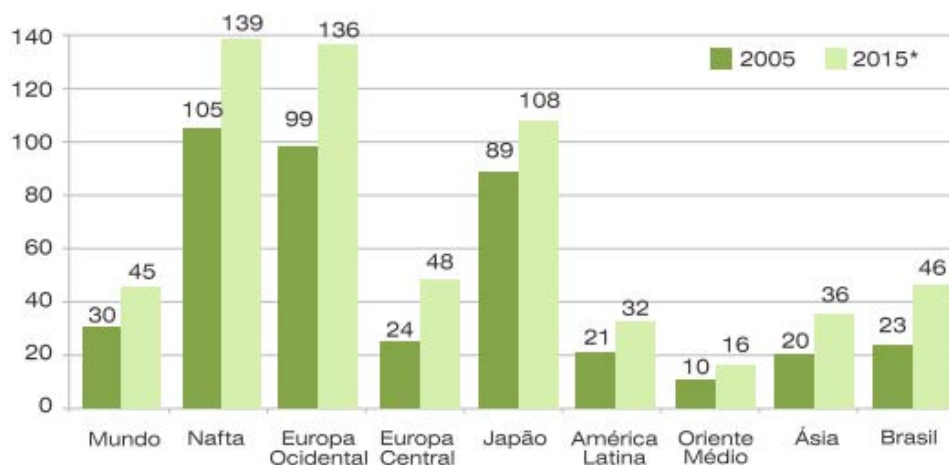
Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQum) o consumo per capita de resinas termoplásticas pode ser considerado um indicador de qualidade de vida, já que o aumento no seu consumo está diretamente relacionado com o poder aquisitivo, sendo assim, quanto maior a capacidade financeira de determinada população, maiores serão o consumo e o descarte de resinas poliméricas. Como evidência de tal afirmação, podemos observar no Gráfico 02 que o consumo de resinas termoplásticas per capita no Brasil (país emergente) no ano de 2010 foi de 30,5 Kg por habitante, enquanto que nos Estados Unidos o consumo per capita gira em torno de 100 Kg e na França por volta de 60 Kg por habitante (ABIQUM, 2011). De acordo com os estudos realizados pela organização que representa as indústrias de plásticos europeias (PlasticsEurope), o Gráfico 03 também representa o consumo per capita, porém englobando o restante do mundo e as estimativas de consumo para o ano de 2015, também concordando com a afirmação da ABIQUIM sobre qualidade de vida.

Gráfico 02 - Consumo de resinas termoplásticas per capita no Brasil



Fonte: ABIQuim, 2011

Gráfico 03 - Comparação do consumo per capita de produtos plásticos no mundo em Kg/hab entre os anos de 2005 e 2015



* Nafta: Estados Unidos, Canadá e México. Fonte: PlasticsEurope, 2011

Para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte de polímeros foram desenvolvidas algumas táticas que ajudam no tratamento e na redução do volume final desses materiais. Para esta finalidade, as táticas mais empregadas são: incineração, reciclagem, depósito em aterros sanitários, biodegradação e uso de polímeros biodegradáveis (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Atualmente, a alternativa mais promissora para atenuar os problemas causados pelo uso dos polímeros sintéticos, é a substituição destes pelos polímeros biodegradáveis. No entanto, ainda são necessários diversos estudos para que suas propriedades mecânicas e o seu processamento sejam adaptados para, diminuir seu custo e possibilitar o seu uso em larga escala (GONÇALVES, 2009).

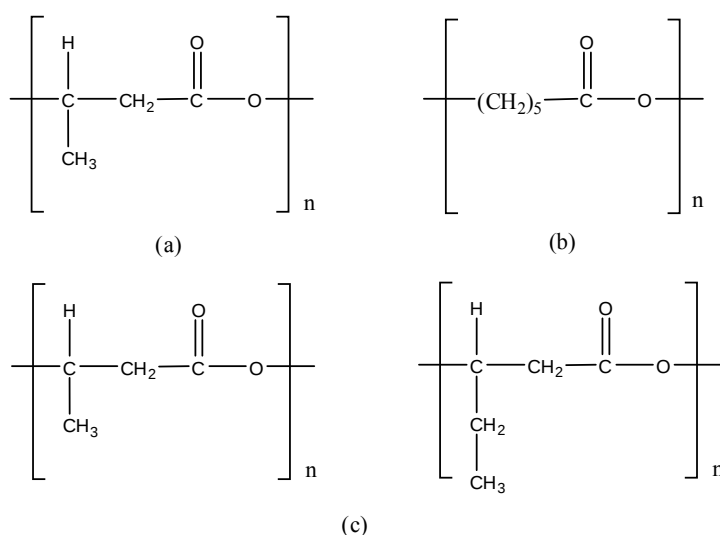
3.1.1 Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV)

O polihidroxibutirato (PHB) é um polímero da família dos polihidroxialcanoatos (PHA), sendo um poliéster obtido de fonte natural que possui propriedades mecânicas comparáveis aos poliésteres sintéticos e podendo sofrer degradação através da ação de diversos micro-organismos presentes no solo (WOOD et al., 2007).

Carashi et al. (2002) descreve o PHB como um polímero que apresenta boa resistência ao vapor d'água e à umidade, além de ser estável sob circunstâncias de armazenamento normais e durante o seu uso, podendo durar mais de quatro anos em prateleiras e armários.

É um polímero semicristalino com alta temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de 5°C , o que torna os filmes de PHB muito quebradiços, mas essa característica pode ser melhorada utilizando-se o copolímero Poli(3-Hidroxibutirato-co-3-Valerato) (PHBV) (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006). Suas estruturas químicas condensadas estão ilustradas na Figura 01.

Figura 01 - Estrutura química condensada dos PHAs



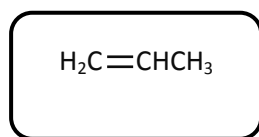
a) polihidroxibutirato; b) polihidroxivalerato; c) polihidroxico-valerato. Fonte: Franchetti e Marconato, 2006.

3.1.2 Polipropileno-co-polietileno (PP-co-PE)

3.1.2.1 Polipropileno (PP)

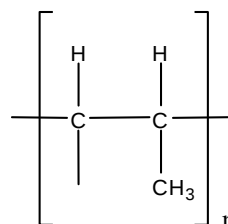
O polipropileno é uma resina termoplástica, produzida a partir do gás propileno que é um subproduto da refinação do petróleo (MANO et al., 2004). Sua produção inicial teve grande influência na tecnologia de polímeros e no desenvolvimento industrial (OJEDA, 1996). As estruturas químicas condensada do seu monômero e do polímero estão representadas nas Figuras 02 e 03.

Figura 02 - Estrutura química do monômero Propileno (gás)



Fonte: Mano e Mendes, 1999

Figura 03 - Estrutura química condensada do PP



Fonte: Mano e Mendes, 1999

No Brasil, o PP é um dos polímeros mais utilizados, aparecendo em diversos estudos como o segundo mais consumido, em suas diferentes aplicações. O PP é um termoplástico sintético não biodegradável, rígido e de excelente resistência mecânica e química, além ser um material de baixo valor monetário. Suas propriedades permitem grande aplicação na indústria, onde este material aparece em recipientes para embalagem, material hospitalar, peças de automóveis, carcaças de eletrodomésticos, brinquedos (MANO e MENDES, 1999). Seu grande consumo gera grande quantidade de resíduo descartado no meio ambiente. Este resíduo é resistente ao ataque microbiano (MANZUR et al., 2009). O seu uso é justificado em razão das características apresentadas na Tabela 01.

Tabela 01 - Características do Polipropileno

Polipropileno (PP)	
Índice de Cristalinidade	Entre 60 e 70%
Transição Vítrea (Tg)	4-12° C
Temperatura de Fusão Cristalina (Tm)	165° - 175° C
Características Gerais	Termoplástico; propriedades mecânicas moderadas; resistência química excelente; baixo custo.
Aplicações	Recipientes em geral; embalagens; brinquedos; material hospitalar; sacaria...

Fonte: Mano e Mendes, 1999

Contudo, este polímero possui limitações para sua aplicação, já que é suscetível a ação da luz ultravioleta, a agentes oxidantes e à temperatura (WILHELM e FELISBERTI, 2002). Apesar dessas limitações, ainda é economicamente viável modificar suas propriedades, por exemplo, produzindo-se copolímeros de polipropileno-etileno, PP-co-PE (CHEN et al., 2007; OJEDA, 1996).

3.1.2.2 Polietileno (PE)

O Polietileno (PE) é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. É um polímero com alta massa molar e alta hidrofobicidade, não biodegradável naturalmente, sendo necessários pré-tratamentos tais como: luz, calor ou produtos químicos (SHAH et al., 2008). Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos (COUTINHO et al., 2003). Algumas de suas características estão descritas na Tabela 02.

Tabela 02 - Características do polímero Polietileno de Baixa Densidade

Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	
Índice de Cristalinidade	Até 60%
Transição Vítrea (Tg)	-20° C
Temperatura de Fusão Cristalina (Tm)	120° C
Características Gerais	Material termoplástico; Boas propriedades mecânicas; Resistência química excelente.
Aplicações	Filmes e frascos para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos; Utensílios domésticos; Brinquedos.

Fonte: Mano e Mendes, 1999

Levando em consideração as condições de produção aplicadas, o polietileno pode ser classificado em cinco tipos diferentes: de baixa densidade (PEBD ou LDPE);

de alta densidade (PEAD ou HDPE); de baixa densidade linear (PELBD ou LLDPE); de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE); de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).

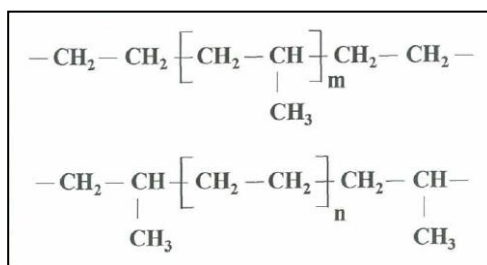
3.1.2.3 Copolímero PP-co-PE

A produção de copolímeros consiste em uma reação química realizada a partir de dois homopolímeros estruturalmente distintos. Este processo pode ocorrer por três métodos, os quais são: transferência de cadeias; molécula polímero ativada; e introdução de grupos funcionais diretamente na estrutura do polímero (TAGER, 1972).

A copolimerização é um artifício frequentemente utilizado para controlar/modificar características básicas como hidrofobicidade; flexibilidade ou rigidez dos materiais assim, o copolímero pode tornar-se eficiente para a aplicação desejada (TSUJI e SAHA, 2006).

A partir dos avanços na tecnologia podem-se corrigir as limitações de polímeros, como por exemplo, do PP, produzindo-se o copolímero PP-co-PE, possibilitando uma maior versatilidade na sua aplicação (OJEDA, 1996). A adição de etileno na estrutura de polipropileno provoca alterações nas propriedades mecânicas e térmicas do material (SUN et al., 1991). Ver estrutura condensada do copolímero na Figura 04.

Figura 04 - Representação de blocos de propileno e etileno, respectivamente com m e n unidades monoméricas, em um copolímero de propileno-etileno



Fonte: Ojeda, 1996

3.1.3 Blendas poliméricas

Nos últimos anos tem havido um interesse crescente em relação às blendas poliméricas, principalmente devido ao empenho em desenvolver materiais que provoquem menor impacto ambiental. Esse crescimento deve-se também a outras vantagens, como a capacidade de combinação de diferentes propriedades, originando novos materiais com excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas, além do que, a produção de blendas possui custo menor que o de um novo polímero, de modo que sua utilização seja positiva para a indústria e para o consumidor (FERNANDES et al., 2012; SILVA et al., 2012).

Blenda polimérica é a mistura física de dois ou mais polímeros estruturalmente diferentes. Sua importância biotecnológica está relacionada à modificação de propriedades mecânicas em relação aos polímeros originais, melhora da força de impacto às baixas temperaturas e resistência ao impacto e ao aquecimento (POSPISIL, 1999).

É necessário conhecer o comportamento da blenda, para então, definir suas possíveis aplicações. Blendas de polímeros biodegradáveis com sintéticos tem sido promissoras para ampliar estas aplicações na vida diária, visando um descarte mais adequado e menos danoso à natureza. Sendo, portanto, indispensável a realização de vários experimentos que simulem as condições reais do meio ambiente (FERNANDES et al., 2012).

3.2 Aditivos pró-oxidantes

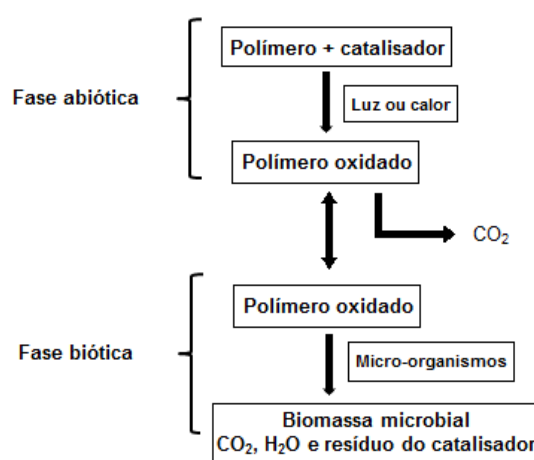
Os aditivos pró-oxidantes são compostos (essencialmente sais de metais de transição) que, quando adicionados num polímero ou resina, catalisam sua degradação oxidativa acelerada sob a ação da radiação ultravioleta (UV), do calor ou de tensões mecânicas (BRITO et al., 2011).

Entre as substâncias que compõem os aditivos pró-oxidantes estão os sais orgânicos (estearatos, carbamatos e etídio carbamatos) de cobalto, cério, manganês e ferro e compostos, bem como substâncias formadas por moléculas poli-insaturadas (OJEDA et al., 2009). Tais substâncias provocam a quebra da cadeia polimérica em

fragmentos menores e “ricos” em grupos oxigenados, levando à diminuição da massa molar, o que permite a utilização desta fonte de carbono pelo metabolismo dos micro-organismos (DALMOLIN et al., 2006).

Segundo descrito por Scott (2000), os polímeros oxi-biodegradáveis sofrem, geralmente, duas etapas de degradação, uma abiótica acelerada por um catalisador e uma biótica na presença de micro-organismos, pois os produtos da oxidação podem ser assimilados pelos micro-organismos. Figura 05.

Figura 05 – Mecanismo de degradação dos polímeros oxi-biodegradáveis



Fonte: De Paoli, 2008

3.3 Biodeterioração e Biodegradação

A disseminação do uso dos plásticos é basicamente devido a sua durabilidade, o que consequentemente provoca um grave problema para o homem, que vive em uma sociedade que produz quantidades alarmantes de lixo (ROSA et al., 2001, 2002; VINHAS et al., 2007).

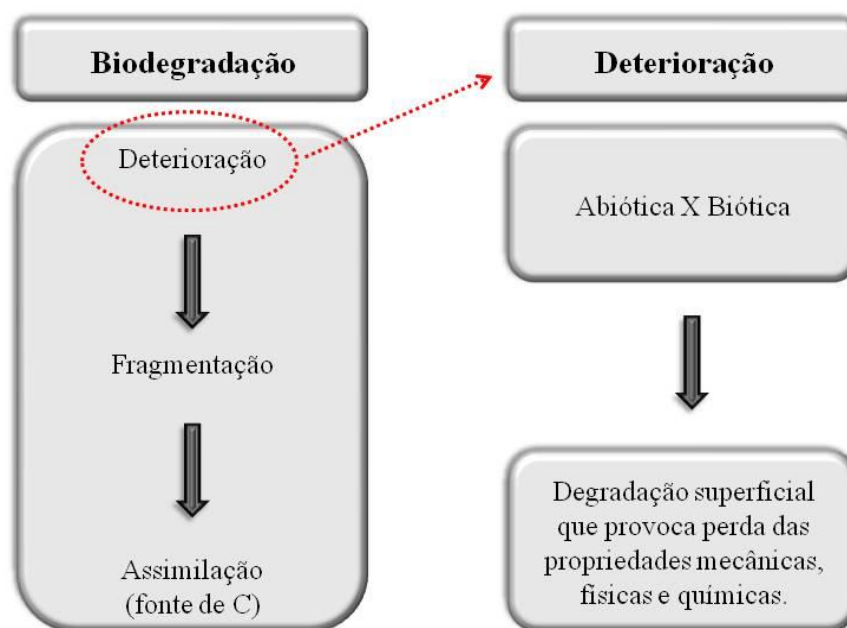
Segundo a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) e a Organização Internacional de Normalização (ISO), a degradação é um processo irreversível que resulta na alteração estrutural do polímero, que causa perda das suas propriedades fundamentais e até mesmo fragmentação do material. Este processo é diretamente influenciado pelas condições ambientais, dentre elas destacam-se a temperatura, pH, umidade, luz solar, densidade e composição microbiana (IMAM et al., 1999), além dos

fatores estruturais do material em questão, como sua área de superfície e morfologia (CHANDRA e RUSTGI, 1998).

A biodeterioração pode ser evidenciada pela formação de biofilme, que nada mais é que um consórcio de micro-organismos, água e substâncias poliméricas extracelulares aderido à superfície polimérica (FLEMMING, 1998; GU, 2003). Dessa forma, os micro-organismos atacam a superfície do polímero e provocam danos graves em diferentes materiais, quebrando as grandes cadeias em moléculas mais simples e menores (ARKATKAR et al., 2009).

Já a biodegradação é entendida como sendo o resultado da utilização do polímero como uma fonte de carbono pelo micro-organismo. Este processo é facilitado pela formação inicial de um biofilme sobre a superfície do polímero (HADAD et al., 2005). O processo de biodegradação depende de diferentes fatores que incluem as características do polímero, o tipo de organismos envolvidos e a presença/ ausência de pré-tratamentos (PRIYANKA e ARCHANA, 2011).

Os dois processos estão apresentados no esquema a seguir (Figura 06), baseado em Lucas et al. (2008) que define que a biodegradação de materiais poliméricos inclui várias etapas e o processo pode parar a qualquer momento. As etapas do processo de biodegradação são: biodeterioração (na presença de micro-organismos); biofragmentação e assimilação. Dessa forma, a deterioração faz parte do processo de biodegradação, e sendo nada mais que a degradação superficial do polímero. Ou seja, a biodeterioração pode ou não fazer parte do processo de biodegradação, já que quando o processo encerra antes do consumo do polímero como fonte de carbono por parte dos micro-organismos, não caracteriza o processo como biodegradação.

Figura 06 – Etapas da biodegradação e tipos de deterioração

Fonte: Baseado em Lucas et al., 2008

A degradação de polímeros se divide fundamentalmente em duas fases: desintegração e mineralização. A fase inicial de desintegração está associada com a deterioração das propriedades físicas, tais como fragilização, descoloração, e fragmentação (FLEMMING, 1998; SHAH et al., 2008). Na segunda fase ocorre a conversão final dos fragmentos, em moléculas de pequena massa molar, que então são, convertidos em CO₂, água e biomassa celular (quando em condições aeróbias) ou CO₂, CH₄ e biomassa, em ambientes anaeróbios (KRZAN et al., 2006).

A quebra das ligações poliméricas está relacionada com a ação de enzimas (catalisadores) nos organismos vivos. O processo pode se dar no exterior das células (exo-biodegradação) ou no interior das células (endo-biodegradação) ou eventualmente através de uma combinação dos dois mecanismos (KRZAN et al., 2006).

Geralmente, é possível observar dois diferentes mecanismos de degradação, os quais os polímeros podem sofrer até que seja possível a sua transformação e assimilação por parte dos micro-organismos. Esses mecanismos são chamados de hidrólise e oxidação biológica. Os dois processos são mediados por enzimas, as hidrolases e oxidases, que agem de maneira diferente: enquanto as primeiras são capazes de

adicionar moléculas de água nas cadeias de polímeros, e consequentemente quebra a cadeia, as oxidases atuam na presença de oxigênio, introduzindo grupos peróxidos nas cadeias, que também são quebradas (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006; LUCAS et al., 2008).

Os mecanismos de biodeterioração e biodegradação dependem necessariamente dos micro-organismos envolvidos, presença/ ausência de pré-tratamento (Quadro 01) e principalmente da composição do polímero em evidência, sua mobilidade, taticidade, cristalinidade, massa molar e grupos funcionais (LUCAS et al., 2008; SHAH et al., 2008), assim sendo, existem diferenças entre as etapas de degradação sofridas pelo PHBV, PP/PE e os polímeros contendo aditivos pró-oxidantes.

- PHBV: este polímero apresenta grupos hidrofílicos, o que possibilita a interação com moléculas de água. As hidrolases agem convertendo os polímeros em monômeros de ácido carboxílico. A degradação extracelular de PHBV produz 3-hidroxi-butirato e 3-hidroxi-valerato. Dentro da célula, eles são metabolizados para produzir dióxido de carbono e água sob condições aeróbias e sob condições anaeróbias, também é produzido metano (SHAH et al., 2008).
- PP/PE: poliolefinas consideradas bioinertes por apresentarem características hidrofóbicas, elevadas massas molares, e não possuem nenhum grupo funcional que possa ser facilmente atacado por micro-organismos. No caso de polímeros como PP, sua cadeia contínua de unidades de metileno repetidas o torna resistente à degradação. A natureza hidrofóbica do PP dificulta a fixação do micro-organismo na sua superfície (ARKATKAR et al., 2009).
- Polímero aditivado: como citado no item anterior (3.2 Aditivos pró-oxidantes) os plásticos oxi-biodegradáveis sofrem duas etapas de degradação, uma abiótica e uma biótica. Na primeira etapa, ocorre redução da massa molar das amostras poliméricas, produzindo grupos químicos resultantes do processo oxidativo: ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas. Na segunda, o polímero que sofreu degradação oxidativa proporciona condições para o crescimento de micro-organismos. Isto porque a formação dos produtos da oxidação na superfície do polímero fornece um meio hidrofílico e a redução na massa molar resulta na formação de várias terminações de cadeias, pontos nos quais muitas enzimas

extracelulares comumente reagem com o substrato (BRITO et al., 2011; De PAOLI, 2008).

Quadro 01 - Mecanismos de degradação de plásticos

Mecanismos de degradação de plásticos	
Fotodegradação	É tipicamente induzida pela adição de aditivos fotossensíveis. Que quando expostos aos raios UV, liberam radicais livres, que provocam a cisão de cadeia e, até mesmo, reticulações.
Degradação mecânica	Este processo envolve a aplicação de força de cisalhamento para quebra do polímero.
Termodegradação	O calor fornece a energia necessária para promover a oxidação do carbono da espinha dorsal das moléculas do polímero.
Degradação oxidativa	Processo onde ocorre reação de oxigênio com o polímero.
Degradação hidrolítica	Este processo requer a presença de grupos hidrolisáveis tal como grupos éster, éter, amida ou anidrido. Através da ação de enzimas são adicionadas moléculas de água na cadeia do polímero levando a clivagem hidrolítica.

Fonte: Adaptado de KRZAN et al., 2006

3.3.1 Biodegradação de PE e PP – Relatos da literatura

1. Degradação de PP:

Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Água do Rio Atibaia

Em 2010, Faria e Martins-Franchetti promoveram a biodegradação de filmes de polipropileno, além de PHBV e blendas, por micro-organismos das águas do rio Atibaia. No referido estudo, as amostras de PP foram mantidos em amostras de águas do rio poluído, coletadas antes e após o descarte do efluente da refinaria de petróleo e mantidas em estufa bacteriológica por 120 dias. As mudanças, causadas pela ação microbiana nos filmes, foram analisadas por medidas de perda de massa, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O crescimento microbiano em meio líquido utilizando polipropileno como fonte de carbono foi menor quando comparada com os outros polímeros do experimento, tal acontecimento e deve à hidrofobicidade do PP, que dificulta a interação com as enzimas e limita o processo de biodegradação. Consequentemente, as amostras de PP não sofreram perda de massa significativa, nem apresentaram mudanças estruturais quando analisados por FTIR (FARIA e MARTINS-FRANCHETTI, 2010).

Os autores concluíram que o período do experimento (120 dias) não foi suficiente para iniciar a biodegradação das amostras de PP, uma vez que sua hidrofobicidade dificulta a colonização de sua superfície por micro-organismos, bem como o ataque enzimático. Por outro lado, o PP pode influenciar o processo de biodegradação do PHB, modulando (diminuindo) sua rápida degradabilidade.

2. Degradação de PP com Aditivo Pró-oxidante:

Effect of UV Radiation and Pro-Oxidant on PP Biodegradability

O efeito da exposição aos raios ultravioletas sobre a biodegradação de polipropileno com aditivos pró-oxidantes, produzidas por extrusão, foi estudado por Fechine et al. (2009). Após a exposição a radiações UV as amostras foram submetidas à biodegradação em solos preparados.

Neste trabalho foram utilizados dois materiais: PP com aditivo pró-oxidante e PP sem aditivo. As amostras foram expostas à radiação UV através de uma câmara de envelhecimento a 50°C por períodos de 120, 288, 384 e 480 h.

A radiação UV induziu uma degradação mais intensa na amostra contendo aditivo pró-oxidante do que na amostra de PP puro. Os polímeros foram, então, submetidos à biodegradação em solo, onde as amostras aditivadas apresentaram maior quantidade de grupos carbonila presentes na matriz polimérica e menor massa molar do que as amostras sem aditivos (FECHINE et al., 2009).

As amostras foram analisadas por calorimetria de varredura diferencial (DSC), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e por microscopia óptica.

3. Degradação de PP, com Aditivo Pró-oxidante, em blendas com PHB:

Avaliação do Efeito Pró-oxidante no PP, em Blendas com PHB

Filmes de blendas compostas por PP/PHB com aditivo pró-oxidante foram estudadas visando a obtenção de uma composição oxibiodegradável quando dispostos em solo. O grupo de pesquisa de Santos et al. (2013) avaliou as blendas quanto às alterações das suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas após 10 dias em estufa de envelhecimento a 90° C e após 180 dias enterradas em solo simulado.

As amostras foram analisadas através das técnicas de DSC, FTIR, SEC e Microscopia eletrônica de varredura (SEM), em que se verificou que a adição do agente pró-oxidante provoca uma pequena variação nas propriedades mecânicas do polímero, já que o aditivo inicia o processo de degradação do PP durante o processamento por extrusão e injeção, reduzindo sua massa molar e, conseqüentemente, sua tenacidade (SANTOS et al., 2013).

As amostras envelhecidas em estufa a 90° C apresentaram maior índice de alterações nas suas propriedades, o que é sugerido por Santos et al (2013). Como sendo uma comprovação do efeito catalítico do calor sobre a ação do aditivo pró-oxidante.

No teste de biodegradação em solo simulado, verificou-se que a blenda de PP/PHB com compatibilizante e aditivo foi a mais susceptível à biodegradação, mesmo comparada ao PHB puro. Com o envelhecimento em estufa, a ação do pró-oxidante acelerada pelo calor foi evidenciada pela maior queda nas propriedades após nova biodegradação. O efeito sinérgico ocorrido nessa blenda pode ser atribuído à degradação preferencial do PP pelo pró-oxidante, que o torna hidrofílico e gera poros na superfície da amostra, facilitando a adsorção e permeação da umidade e conseqüente hidrólise do PHB.

4. Degradação de PE com e sem Aditivo Pró-oxidante:

Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes

Ojeda et al. (2009) fizeram um estudo comparativo da biodegradação de polietileno contendo aditivo pró-oxidante e de polietileno sem aditivo. Os testes de biodegradação foram realizados com filmes de 15µm de espessura. Primeiramente as amostras foram submetidas, por um período de um ano, às condições naturais do meio ambiente (simulando descarte), isto é, radiações UV-A e UV-B, emitidas pelo sol e umidade, seguidas de biodegradação em solo enriquecido com compostos orgânicos que simulam lixo doméstico.

A biodegradação foi estimada pelo cálculo da evolução de CO₂ (respirometria) e as amostras foram analisadas através das FTIR e DSC.

As amostras contendo aditivos pró-oxidantes apresentaram um aumento progressivo no número de fissuras, seguido por fragmentação em partículas até que a pulverização de alguns micrômetros, que ocorreram depois de 13 semanas de testes. Já os filmes das amostras que não continham pró-oxidantes também se tornaram frágil e fragmentada, embora a taxas mais baixas, com algumas rachaduras e fragmentação sendo observado apenas após 26 semanas. Para estas amostras, a fragmentação foi menos intensa e os fragmentos foram maiores.

O aditivo pró-oxidante promoveu a intensa degradação oxidativa (aumento na incorporação de oxigênio) do material polimérico, que resultou na diminuição das massas molares, assim, aumentando a degradabilidade do material (OJEDA et al., 2009).

5. Degradação de PE com Aditivo Pró-oxidante:

Caracterização de filmes de Polietileno com Aditivo Pró-oxidante, em Aterro Sanitário

No estudo apresentado por Grisa et al. (2010), filmes de Polietileno com aditivo pró-oxidante foram dispostos no aterro sanitário de Farroupilha, RS/Brasil, na profundidade de dois metros, por 12 meses. Após doze meses de exposição no aterro sanitário, os filmes apresentaram mudanças estruturais (analisadas por FTIR) e na morfologia, adesão de micro-organismos na superfície polimérica e diminuição da energia de ativação.

A adesão de micro-organismos na superfície polimérica pode estar associada a fatores como consumo de compostos de baixo peso molecular gerados na oxidação, ou consumo de aditivos utilizados na preparação da mistura ou até mesmo a presença dos pró-oxidantes, presentes em pequenas quantidades no material (GRISA et al., 2010).

Pelo meio, aterro sanitário, ter-se a predominância de um ambiente anaeróbio, a oxidação das cadeias pode ter sido facilitada pela presença do agente pró-oxidante.

3.4 Pré-tratamento – Calor

O emprego dos diversos materiais poliméricos depende diretamente das suas propriedades físicas, especialmente do seu comportamento diante da aplicação de calor (SANTOS et al., 2004). Sendo que, a estabilidade térmica de cada polímero está condicionada com a força das ligações químicas na estrutura da cadeia polimérica, além de outros fatores.

Dentre os fatores que influenciam a estabilidade térmica estão o grau de cristalinidade (quanto maior a cristalinidade maior a estabilidade térmica); reticulação, que confere ao polímero maior rigidez (o que melhora sua estabilidade térmica); o aumento da ramificação em poliolefinas, que provoca aumento da taxa de degradação térmica, já que as ramificações tendem a enfraquecer as forças intra e intermoleculares; massa molar; e fatores não estruturais, tais como: como impurezas da amostra, quantidades e formas da amostra (WALDMAN, 1996).

Segundo descreve Oviedo (2003) a degradação térmica pode ocorrer por três tipos de mecanismos: rompimento de ligações da cadeia principal (produz diminuição da massa molar e evolução de produtos gasosos de baixa massa molar); reações intra ou

intermoleculares (podem levar a uma ciclização, eliminação ou reticulação) e despolimerização (quebra de ligações na cadeia principal formando monômeros, reação em cadeia).

Neste trabalho o calor foi utilizado como pré-tratamento das amostras tendo em vista que a temperatura pode influenciar/modificar a mobilidade, o volume e a organização das cadeias poliméricas (LUCAS et al., 2008). Essa desorganização de cadeias pode facilitar o processo de degradação química e biológica, já que a superfície polimérica alterada (possivelmente de menor massa molar) fica mais suscetível ao ataque de micro-organismos (CAMPOS e FRANCHETTI, 2005; IOVINO et al., 2008; VERONELLI et al., 1999).

3.5 Metodologias para Avaliação de Biodegradação

3.5.1 Teste de Crescimento Microbiano em Meio de Cultura

De acordo com Ashby et al (2007), a escolha desta metodologia se deve à sua eficiência em avaliar a capacidade de um, ou mais, micro-organismos de biodegradar polímeros. Para a execução desta metodologia, adiciona-se o filme polimérico em meios de cultura sólidos e inocula-se o micro-organismo a ser testado. O resultado é obtido a partir da comparação do diâmetro entre as zonas de crescimento de dois (ou mais) micro-organismos no polímero em questão.

Esta metodologia também foi utilizada por Lucas et al (2008) e Shah et al. (2008) e por Sang et al. (2002) para determinar a biodegradação de PHBV e por Cosgrove (2007) para avaliar a biodegradação de Poliuretano (PU).

3.5.2 Variação de Massa

A medida de variação de massa é uma técnica que pode ser aplicada em testes de biodegradação de polímeros para determinar o quanto do material sofreu degradação por perda de massa, ou intensa adesão microbiana na superfície da amostra por meio de ganho de biomassa (SHAH et al., 2008).

3.5.3 Microscopia Óptica (M. O.)

Dentre as várias técnicas disponíveis para caracterizar e acompanhar a degradação do polímero a microscopia é a mais comumente utilizada para investigar a morfologia dos polímeros (ROSA et al, 2005). Esta técnica permite analisar a superfície da amostra através da imagem aumentada em até 400x, produzida pela interação entre a luz e a amostra, com um campo de observação bastante amplo (LEITE et al., 2010). Podendo observar a ocorrência de fraturas, rugosidades, formação de biofilme ou outras morfologias.

De acordo com Shah et al. (2008) furos, fraturas, rugosidade, fragmentação, mudança de cor ou a formação de biofilme na superfície polimérica, são sinais indicativos de degradação, os quais podem ser visualizados através da microscopia óptica.

Como utilizado e destacado por Rosa et al. (2005) a microscopia óptica é uma ferramenta que avalia a morfologia do polímero intacto ou, principalmente, após sua degradação. O estudo realizado por Faria e Martins-Franchetti em 2010 também confirmou a importância da microscopia para a investigação da morfologia de filmes poliméricos, já que possibilita o monitoramento das alterações ocorridas na superfície do polímero devido.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos filmes foi avaliada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura, que permite observar mudanças superficiais de interesse para estudo da biodegradação, como fissuras e rachaduras, e tem sido especialmente valioso para avaliar as causas das alterações do material testado, como descrito nos trabalhos de Dedavid et al. (2007) e Faria e Martins-Franchetti (2010).

3.5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica aplicada na investigação estrutural de matrizes poliméricas (BELTRÁN et al., 1997). Esta técnica foi proposta como método de caracterização dos polímeros estudados, pois pode analisar e identificar as bandas características das amostras antes e após os processos de bio e termodegradação, principalmente os índices de carbonila e de cristalinidade, indicativos de degradação.

Segundo os autores Arkatkar et al., 2009, Coelho et al., 2008 e Lucas et al., 2008, e seus colaboradores, este método é indicado para identificar grupos funcionais presentes em um composto, já que durante um processo de degradação pode ocorrer a formação ou desaparecimento desses grupos e o FTIR é uma técnica sensível para monitor o material.

3.5.6 Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica permite analisar a morfologia da amostra polimérica, no que se refere ao seu grau de cristalinidade, complementando os estudos de MEV e FTIR. Estudos de biodegradação de PP/PHBV mostram que a biodegradação de PHBV afeta tanto sua fase amorfa como a cristalina e que o PP sofre mudança de morfologia nas regiões interfaciais (GONÇALVES et al., 2009). Outro estudo de biodegradação de blendas de PE/PHBV (70/30, w/w) em solo, mostram que o tamanho dos cristaltos de PHBV na blenda decresce e o do PE aumenta e o grau de cristalinidade do PHBV diminuiu e o do PE aumentou levemente (GONÇALVES e MARTINS-FRANCHETTI, 2013). Esta técnica tem sido bastante viável para comparar mudanças estruturais e morfológicas ocorridas na matriz polimérica após o biotratamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Polímeros

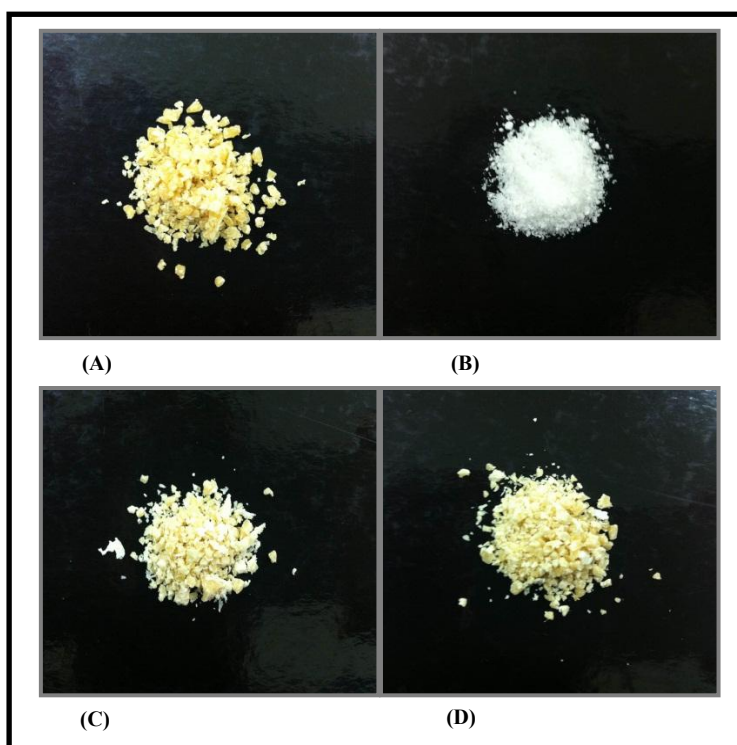
Foram preparados filmes poliméricos com os polímeros PHBV, PP-co-PE e blendas PHBV/PP-co-PE com e sem aditivo pró-oxidante:

- Polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV) – 6,2% HV e M_w 650.000g/mol (doado pelo Prof. J. A. M. Agnelli, do DEMA) – UFSCAR, São Carlos, SP;
- Polipropileno-co-etileno (PP-co-PE) – 200K e M_w 220.000g/mol (da Suzano Petroquímica S.A.);
- Blenda PHBV/PP-co-PE na proporção em massa (w/w) de 80/20 e PHBV/PP-co-PE juntamente com aditivo pró-oxidante na proporção de massa de 80/19/1, As blendas, com e sem o aditivo, foram preparadas inicialmente utilizando-se um misturador interno (Reômetro de Torque Haake) que foi gentilmente fornecido pelo Prof. Dr. Marco Aurélio De Paoli, do Instituto de Química da Unicamp, Campinas. O reômetro utilizado teve a seguinte configuração: 50 rpm, por 5 minutos e temperatura imposta de 180°C.

O copolímero PP-co-PE, possui PE de cadeia ramificada de baixa densidade, e uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis (COUTINHO et al., 2003).

O agente pró-oxidante (aditivo) foi fornecido pela RES Brasil LTDA, especificado como um sal: ditio carbamato de manganês, embebido em matriz de polietileno.

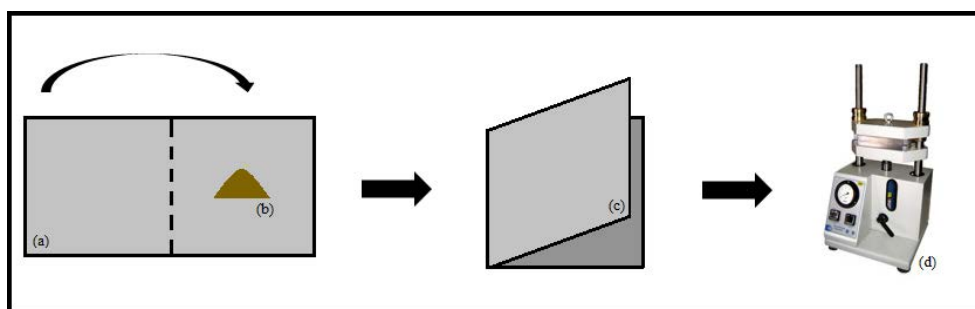
A composição de 80/20 foi escolhida para verificar a influência do copolímero sintético (menor quantidade) na degradação do PHBV e a influência do aditivo na degradação do material. Figura 07.

Figura 07 - Polímeros utilizados nos experimentos

(A): PHBV; (B): PP-co-PE; (C): PHBV/PP-co-PE; (D): PHBV/PP-co-PE/Aditivo. Fonte: produção do próprio autor

4.1.2 Preparo dos filmes poliméricos

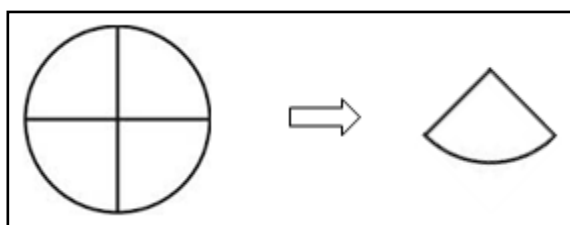
Os filmes de blendas poliméricas foram obtidos colocando-se 0,3 g de cada polímero, entre folhas de alumínio, dispostas em placas de inox de uma prensa hidráulica, marca Solab, sob temperatura de 170°C e pressão de 71,3 kgf/cm⁻², durante 3 minutos cada (esquema na Figura 08). Posteriormente, os filmes foram resfriados em condições de ambiente controlado (24 a 25°C) no Laboratório de Tratamento de Polímeros, Departamento de Bioquímica e Microbiologia – UNESP/Rio Claro.

Figura 08 - Esquema do preparo de filmes poliméricos

(a) folha de papel alumínio cortada no formato 20x10 cm; (b) 0,3g de polímero colocada no centro de uma das metades do retângulo; (c) papel dobrado no formato das placas de inox da prensa; (d) prensa hidráulica. Fonte: produção do próprio autor.

4.1.3 Tamanho e Espessura

Cada um dos filmes obtidos apresentou diâmetro de 7,5 cm e espessura de 80-100 μ m. Para o uso posterior cada filme foi recortado como o esquema da Figura 09.

Figura 09 - Representação do recorte dos filmes

Fonte: produção do próprio autor

4.2 Solo

O solo, rico em húmus, utilizado para os experimentos foi coletado no campus da UNESP de Rio Claro, sem a presença de serapilheira. Os ensaios ocorreram entre março/2012 e novembro/2012.

No total foi coletado, aproximadamente, 40 kg de solo. Ver Figura 10 abaixo.

Figura 10 - Solo utilizado nos experimentos



Fonte: produção do próprio autor

4.2.1 Preparo da coluna de solo

As amostras de solo foram coletadas na superfície, no campus UNESP/Rio Claro. Após a coleta o solo foi peneirado em malha de 2mm (Figura 11) para eliminar pedregulhos e pedaços de vegetais maiores, homogeneizando a amostra.

Figura 11 - Peneira em malha 2mm



Fonte: produção do próprio autor

4.2.2 Análises do solo

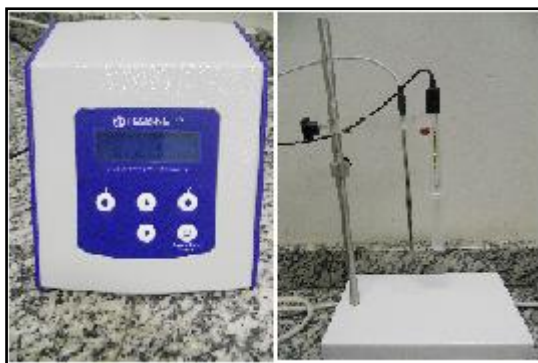
Antes e após os ensaios de biodegradação foram feitas análises do solo, seguindo os procedimentos da Embrapa (1997), que compreenderam: pH, matéria orgânica, temperatura do solo e umidade.

4.2.2.1 pH

O pH do solo foi medido com um pHmetro da TECNAL do modelo Tec-5 (Figura 12) com auxílio de soluções padrão tampão com pH 4,0 e pH 7,0 e solução de Cloreto de Cálcio (CaCl_2 0,01 M).

A amostra utilizada para este teste foi de 10 g de solo peneirado (em duplicata), adicionado de 24 mL da solução de CaCl_2 . A amostra ficou em um agitador magnético por 15 minutos. Após 30 minutos de repouso, determinou-se o pH da solução, em pHmêtro.

Figura 12 - pHmêtro



Fonte: produção do próprio autor

4.2.2.2 Matéria Orgânica

A quantidade de matéria orgânica presente na amostra de solo foi avaliada utilizando 2g em duplicata, queimadas em mufla a 550°C por 4 horas. Em seguida a amostra foi resfriada em dessecador. O cálculo do teor de matéria orgânica foi realizado após a queima pela diferença das massas dos solos antes (mi) e após a queima (mf) conforme a fórmula (Equação 01).

Equação 01 – Cálculo para percentagem de matéria orgânica contida na amostra

$$\frac{mi - mf}{mi} \times 100 = \% \text{ M Org}$$

Fonte: produção do próprio autor

4.2.2.3 Temperatura do solo

Este parâmetro foi acompanhado através de termômetro de mercúrio, medido em graus Celsius (°C) uma vez por mês.

4.2.2.4 Umidade

A amostra de 5g de solo (5g), em duplicata, foi pesada em cadinho de porcelana em balança analítica da marca Marconi, modelo Chyo JK-200. Depois foram secas por um período de 24 horas em estufa de secagem e esterilização da marca Tecnal, modelo TE-393/I, a 105°C, então, levadas para esfriar em dessecador e pesadas até peso constante.

Para a determinação da umidade foi feito o cálculo da diferença da massa inicial e final das amostras, antes e após secagem e calculado a porcentagem. (Ver fórmula na Equação 01).

4.2.2.5 Capacidade Máxima de Retenção de Água

A capacidade máxima de retenção de água foi medida pela deposição de 15 g da amostra de solo em um pequeno pedaço de algodão, no fundo de um funil. A amostra foi, então, irrigada com água destilada até encharcá-lo e o sistema foi mantido fechado com folha de alumínio por 24 horas. Após este período, 5 g da amostra foi retirado e pesado em balança analítica (em duplicata), encaminhado para estufa de secagem a 110°C, por 24 horas, esfriada em dessecador e pesada novamente (massa final), esta metodologia seguiu os métodos descritos pela Embrapa, 1997 e por Fialho et al. 2005.

A umidade do solo foi ajustada com base na sua capacidade máxima de retenção de água, de 60%, segundo Fialho et al. (2005).

Para o ajuste de 60%, as amostras em duplicatas foram admitidas como correspondentes ao solo total do experimento, ou seja, o solo utilizado no experimento não foi submetido à secagem em estufa, somente uma porção remetida a determinar o valor de umidade e capacidade de retenção de água.

4.3 Teste em Meio de Cultura Sólido – Zona de Crescimento

Este teste baseado na norma ISO 846-1997 e em Ashby et al. (2007) permite verificar o crescimento de fungos do solo na presença do polímero, ou melhor, sua capacidade de adesão ao polímero. A amostra, polímero em forma de pellet, foi submetida ao contato com uma suspensão de esporos (em meio de cultura sólido) por certo período de tempo e em condições específicas de temperatura e umidade, a fim de verificar se os micro-organismos interagem com o polímero.

Este teste foi utilizado, principalmente, para investigar se tais micro-organismos utilizaram o polímero como fonte de carbono ou se foram inibidos pela presença do mesmo. Neste estudo, foi empregada uma suspensão de esporos obtida do mesmo solo usado para os ensaios de biodegradação.

4.3.1 Metodologias

Para este teste foram utilizadas duas metodologias, onde os polímeros em forma de pellets, 1g de polímero para cada 100 mL de meio de cultivo, foram submetidos à esterilização com lâmpada ultravioleta (UV) germicida (Figura 13), por 15 minutos de cada lado, e então, foram adicionados ao meio de cultura antes da solidificação.

Figura 13 - Lâmpada Ultravioleta (UV) e placa de Petri com pellets

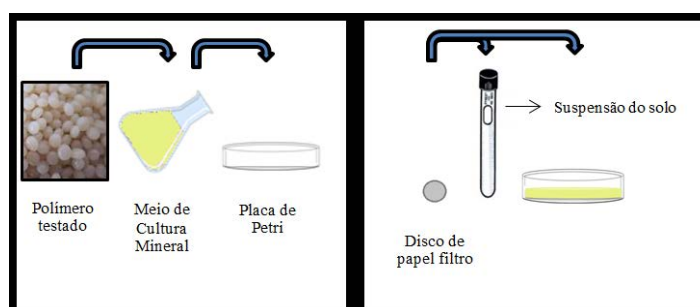


Fonte: produção do próprio autor

Teste 1. Discos de papel

- Discos de papel autoclavados ficaram submersos em solução de esporos do solo *overnight* e em seguida adicionados no centro da placa com meio de cultura, como ilustrado na Figura 14:

Figura 14 - Metodologia de teste em placa por discos de papel

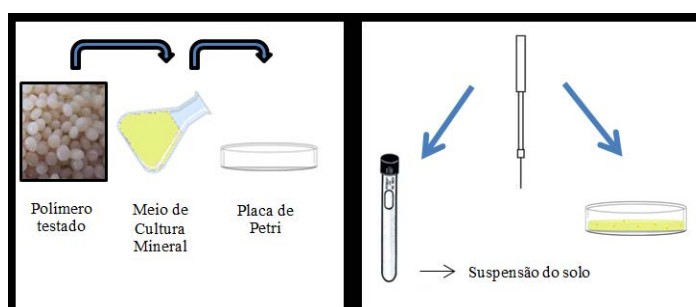


Fonte: produção do próprio autor

Teste 2. Agulha de Inoculação

- Com o auxílio de uma agulha de inoculação, flambada e mergulhada na solução de esporos, foi feita uma “picada” no centro da placa, ver Figura 15.

Figura 15 – Metodologia de teste em placa por agulha de inoculação



Fonte: produção do próprio autor

Para fins comparativos e para controle foram feitas placas com meio de cultura sem adição de polímero. As placas foram incubadas em estufa bacteriológica (da marca SOLAB) de 28 a 30°C, durante 7 dias.

4.3.2 Meio Mineral de Cultura (composição)

O Meio Mineral foi utilizado para o teste de crescimento de micro-organismos nos filmes em meio de cultura em placa, seguindo a norma ASTM-ISO 846-1997.

COMPOSIÇÃO DO MEIO	QUANTIDADE (g/L)
NaNO ₃	2,0
MgSO ₄ 7H ₂ O	0,5
KCl	0,5
K ₂ HPO ₄	0,3
KH ₂ PO ₄	0,7
FeSO ₄ 7H ₂ O	0,01
Dextrose	30
Ágar	20
Água destilada	1000 mL

4.3.3 Suspensão de Esporos (diluição seriada da amostra)

Para a obtenção da suspensão de esporos 1 g de amostra de solo foi adicionado a 9,0 mL de solução salina estéril de NaCl 0.9% (m/v), em seguida colocada sob agitação por cerca de 1 minuto em vórtex. Após esse período, uma alíquota de 1,0 mL da amostra foi retirada e transferida para outro tubo com 9,0 mL de solução salina (diluição 10⁻²). Este procedimento foi repetido sucessivamente, até obter a diluição de 10⁻⁴.

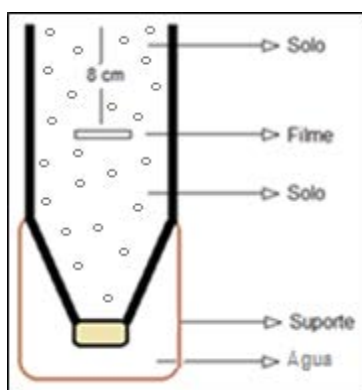
A amostra teve de ser diluída para que a placa não fosse tomada por inteiro pelo crescimento de micro-organismos, tendo em vista que o solo é um ambiente muito rico em diversas formas de micro-organismos.

4.4 Tratamentos

4.4.1 Tratamento Microbiano – Colunas de Solo

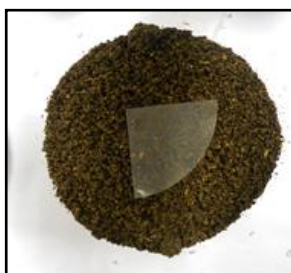
Para a realização desse experimento foram montadas colunas de solo em garrafas de Poli(tereftalato de etileno), PET, com capacidade de aproximadamente 1,5 litros cada coluna. O solo foi distribuído igualmente em cada uma das colunas e os filmes ficaram posicionados a 8 cm da parte superior e 12 cm da parte inferior. Figuras 16, 17 e 18. Ressaltando que nas paredes das colunas, foram feitos furos para que o solo se mantivesse arejado durante todo o experimento.

Figura 16 - Representação de coluna de solo



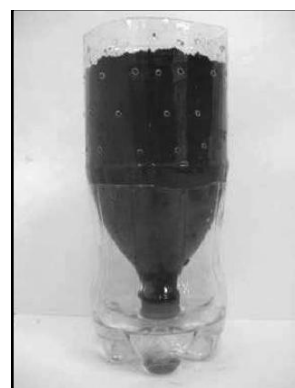
Fonte: produção do próprio autor

Figura 17 - Filme dentro da coluna



Fonte: produção do próprio autor

Figura 18 - Coluna de solo



Fonte: produção do próprio autor

O suporte embaixo da coluna serviu como um reservatório de água para manter o solo úmido, através de capilaridade. Este sistema seguiu a montagem descrita em Uma Nova Visão - newquantumage.blogspot.com.br (2012), por Ivan Bruno Guerra, em que um pequeno pedaço de espuma é introduzido na extremidade da garrafa PET (na boca da garrafa), mantendo-se em contato direto com a água contida no suporte sob a garrafa (Figura 19).

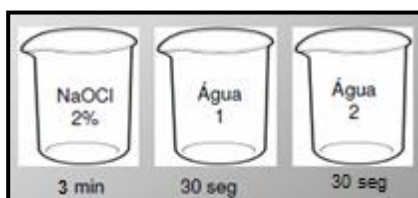
Figura 19 - Sistema de capilaridade por espuma



Fonte: produção do próprio autor

Antes da colocação dos filmes poliméricos nas colunas de solo, os mesmos foram submetidos à esterilização química com hipoclorito de Sódio para garantir que a adesão microbiana no polímero, após o biotratamento, fosse provavelmente exclusivamente das comunidades microbianas do solo. Os filmes foram esterilizados com hipoclorito 2% e lavados com água estéril, em seguida foram secos entre dois papéis de filtro (autoclavados) (Figura 20).

Figura 20 - Esterilização dos filmes poliméricos com hipoclorito



Fonte: produção do próprio autor

4.4.2 Pré-tratamento – Calor

Os filmes foram termotratados em estufa a vácuo da marca Marconi modelo MA 030/12, por 40 horas, à temperatura de 100°C. A realização do termotratamento ocorreu em um intervalo de 5 horas por dia, sendo concluído este processo no final de 8 dias. Todos os filmes utilizados no trabalho foram tratados em condições semelhantes. A metodologia empregada foi baseada nos trabalhos de Santana et al. (2011) e Gonçalves et al. (2011).

4.5 Métodos de caracterização dos polímeros

4.5.1 Variação de Massa

A variação da massa dos filmes foi avaliada pela medida da diferença de massas em balança analítica, da marca CHYO modelo JK 200, antes (M_i) e após (M_f) o biotratamento (Equação 02).

Equação 02 - Equação para cálculo da variação de massa da amostra após os ensaios

$$\Delta M\% = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 =$$

Fonte: produção do próprio autor

4.5.2 Microscopia Óptica (M. O.)

Esta técnica foi utilizada para verificar a morfologia dos filmes antes e após o tratamento microbiano em solo.

O Microscópio óptico utilizado foi o B4 - BEL photonics, Germany.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) têm sido utilizadas na investigação da morfologia da superfície polimérica, ajudando na elucidação das propriedades e do comportamento dos materiais poliméricos (KACZMAREK, 1996).

Os filmes originais e biotratados foram analisados em pequenos pedaços, acoplados em um suporte metálico e recobertos com uma fina camada de ouro, utilizando-se um metalizador de amostras (MED 010 - Balzers) com “sputtering”, e observados ao microscópio eletrônico de varredura (Zeiss DSM 940-A), sob tensão de 5 Kv (ESALQ/USP – Piracicaba, SP).

4.5.4 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os filmes originais, biotratados e termotratados foram analisados por FTIR em espectrofotômetro IR com transformada de Fourier, marca Shimadzu, modelo FTIR – Prestige-21, com resolução 4 cm^{-1} e 16 varreduras. As análises foram feitas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para efeito de comparação os espectros foram normalizados, tendo como padrão interno a banda 1460 cm^{-1} para PHBV e blendas e, 1467 cm^{-1} para PP-co-PE, bandas escolhidas por não sofrerem alterações, durante o processo de biodegradação dos polímeros.

4.5.5 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras que se mantiveram sem grandes alterações físicas, íntegras, foram analisados por difração de raios-X (DRX). Os difratogramas de raio X das amostras poliméricas, foram obtidos em um difratômetro modelo LabX-XRD 6000, marca Shimadzu, operando com 30 kV, 30 mA e radiação de CuK α (comprimento = $1,5406\text{ \AA}$). Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) e com ângulos 2 teta entre 10 e 35° ($2^{\circ}/\text{min}$).

Os graus de cristalinidade das amostras poliméricas (I_c) foram calculados por desconvolução dos picos dos difratogramas, empregando-se o software Origin 7.5, tomando-se uma função de distribuição gaussiana como formato dos picos cristalinos e amorfo, após a apropriada correção da linha base.

Estas medidas foram realizadas na EMBRAPA - Instrumentação - de São Carlos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios de degradação em coluna de solo dependem de diversos fatores, desde as propriedades dos polímeros, síntese dos filmes e características do ambiente, os quais foram monitorados, visando compreender o processo de degradação dos polímeros testados. Os critérios para análise de degradação abrangeram avaliações feitas a olho nu, microscopia óptica, condições do solo, medidas de FTIR e microscopia eletrônica de varredura.

Após o período de incubação de três e seis meses, os filmes de PHBV, PHBV/PP-co-PE, PHBV/PP-co-PE/Aditivo e PP-co-PE foram analisados para verificar alterações ocorridas durante o termo e biotratamento.

5.1 Preparo dos filmes poliméricos

Os filmes foram preparados de acordo como descrito em Materiais e Métodos. Os filmes apresentam características distintas, principalmente com relação à coloração, conforme as propriedades do polímero que o compõem, sendo assim, os filmes de PHBV exibe coloração amarelada, enquanto que os filmes de PP-co-PE são esbranquiçados e translúcidos. As blendas são de cor amarelo claro, sem diferença visível a olho nu. Com relação ao aspecto dos pellets, o copolímero sintético PP-co-PE apresenta-se mais fragmentado, quase pulverizado, enquanto que o PHBV apresenta-se em pellets maiores. Mais uma vez, as blendas por serem a mistura física dos polímeros, apresentam-se como meio termo quanto ao aspecto.

5.2 Análises do Solo

Como pode ser observado abaixo na Tabela 03, os valores de pH se mantiveram, assim como a temperatura do solo. A umidade após a sua coleta e análise, teve a percentagem de água corrigida para o valor padrão de 60% (valor ideal para crescimento microbiano) e ao fim do experimento apresentou umidade na faixa de $\pm$

40%. Os valores correspondentes à matéria orgânica se apresentaram nas 4 etapas do experimento com leve aumento, o que sugere a formação de biomassa durante a biodegradação do PHBV, tanto na forma pura quanto nas blends.

Tabela 03 - Análises das características físico-químicas do solo

Tratamento	pH [*]		CMRA (%) ^{**}		Umidade (%) ^{**}		Matéria Orgânica (%) ^{**}	
	Inicial	Final	Inicial		Final		Inicial	Final
Biotratamento Três meses	6,0	5,8	60%		44%		59,7%	62,4%
Biotratamento Seis meses	6,1	6,0	60%		43%		54,1%	58,6%
Termo/biotratamento Três meses	5,9	6,0	60%		41,7%		41,7%	52,1%
Termo/biotratamento Seis meses	5,7	5,7	60%		43,5%		41,7%	52,9%

CRMA: Capacidade Máxima de Retenção de Água

Fonte: produção do próprio autor

*Erro 0,1%

**Erro 1,7%

O sistema de colunas de solo usado neste estudo funcionou por sistema de irrigação por capilaridade (como explicado anteriormente em materiais e métodos). Como confirmado por Gonçalves et al. (2011) este sistema possibilita o crescimento de consórcio microbiano no solo e, conseqüentemente a interação dos mesmos com as amostras, levando a alterações na superfície polimérica e assim, sua deterioração. A umidade é um dos fatores mais importantes a influenciar as populações microbianas, uma vez que se relaciona diretamente com a concentração de oxigênio do solo (BARRATT et al., 2003).

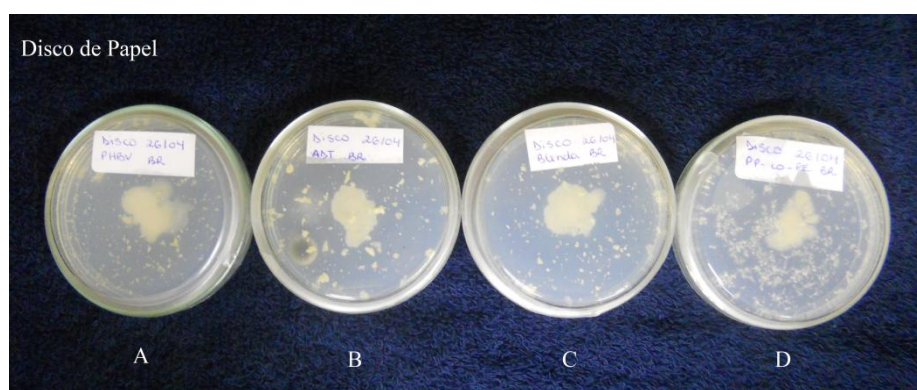
Foram avaliados o pH, a umidade, porcentagem de matéria orgânica no início e no final Além da umidade, outros fatores ambientais são de grande valor para que o processo de degradação ocorra com maior ou menor rapidez e eficiência através da erosão da superfície polimérica (FLEMMING, 1998; TAUKE, 1990). Dentre os fatores ambientais, as características do solo são de extrema importância, os quais foram monitorados como demonstrado na Tabela 03, quanto ao teor de matéria orgânica, pH,

umidade do solo. A temperatura do solo durante os seis meses de exposição se manteve entre 21 e 23°C, portanto, considerada constante.

5.3 Zona de Crescimento

Os testes em meio de cultivo sólido apontaram o PHBV como o polímero com melhor resultado de interação com os micro-organismos, já que foi observado um maior crescimento de micro-organismos nas placas contendo este polímero, tanto no teste com disco de papel quanto no teste feito com o auxílio de uma agulha de inoculação. A zona de crescimento segue a ordem PHBV > PHBV/PP-co-PE/Aditivo > PHBV/PP-co-PE > PP-co-PE (ver resultados nas Figuras 21 e 22 e Tabelas 04 e 05).

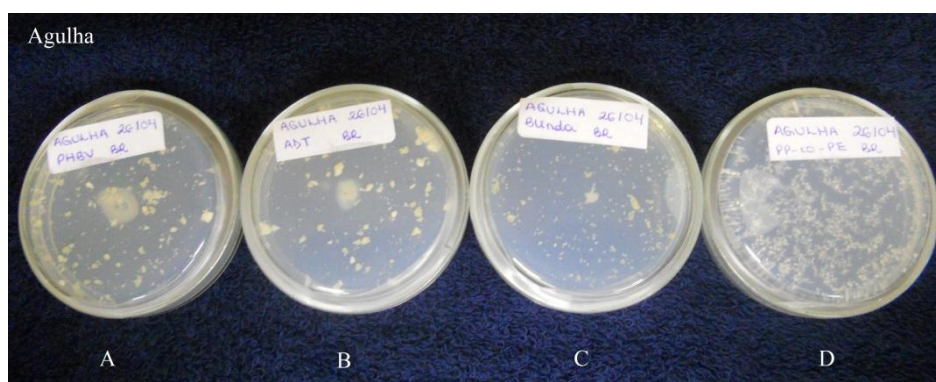
Figura 21 - Zona de crescimento dos micro-organismos no teste em placa por discos de papel



A: PHBV; **B:** PHBV/PP-co-PE/Aditivo; **C:** PHBV/PP-co-PE; **D:** PP-co-PE.

Fonte: produção do próprio autor

Figura 22 - Zona de crescimento dos micro-organismos no teste em placa por agulha bacteriológica



A: PHBV; **B:** PHBV/PP-co-PE/Aditivo; **C:** PHBV/PP-co-PE; **D:** PP-co-PE.

Fonte: produção do próprio autor

Tabela 04 - Medidas da zona de crescimento dos micro-organismos no teste em placa por discos de papel

Controle +	PHBV	PHBV/PP-co-PE/Aditivo	PHBV/ PP-co-PE	PP-co-PE	Controle -
1,35 cm*	1,1 cm*	0,7 cm*	0,5 cm*	0,35 cm*	-

*Erro: $\pm 0,5$ mm.

Fonte: produção do próprio autor

Controle + $\rightarrow$ Micro-organismos em meio de cultura sem polímerosControle - $\rightarrow$ Somente o meio de cultura.**Tabela 05** - Medidas da zona de crescimento dos micro-organismos no teste em placa por agulha bacteriológica

Controle +	PHBV	PHBV/PP-co-PE/Aditivo	PHBV/ PP-co-PE	PP-co-PE	Controle -
1,5 cm*	1,4 cm*	0,9 cm*	0,4 cm*	0,1 cm*	-

*Erro: $\pm 0,5$ mm.

Fonte: produção do próprio autor

Controle + $\rightarrow$ Micro-organismos em meio de cultura sem polímerosControle - $\rightarrow$ Somente o meio de cultura.

5.4 Variação de Massa

A variação de massa foi medida a partir das amostras submetidas ao processo de biodegradação em colunas de solo.

Como apresentado nas Tabelas 06 e 07, as amostras de PHBV sofreram maior perda de massa tanto quando biotratadas em colunas de solo com ou sem termotratamento, evidenciando as características que favorecem a biodegradação desse polímero, mesmo sem necessidade de pré-tratamento. As perdas de massas das blendas com aditivo pró-oxidante foram próximas, tanto para o termo/biotratamento, quanto para o biotratamento e, provavelmente, se deve à degradação do PHBV presente na blenda, e a influência do aditivo, que favorece a quebra das cadeias. A perda de massa das amostras de blendas sem aditivo também foi bastante significativa, contudo inferiores às perdas de massa das blendas aditivadas e de PHBV. Em relação ao copolímero PP-co-PE não houve variação de massa significativa. Nas tabelas a seguir é mostrado que o tratamento com aditivo acelerou a degradação das amostras aditivadas.

Tabela 06 - Variação de Massa (%) dos filmes submetidos ao biotratamento durante três e seis meses. Média da duplicata.

Filmes	Perda de Massa % Três Meses*	Perda de Massa % Seis Meses*
PHBV	90,1%	100%
PP-co-PE	0,12%	0,18%
PHBV/ PP-co-PE	76,8%	87,9%
PHBV/ PP-co-PE/Aditivo	88,3%	100%**

* Erro 1,5%

** Vestígio quase imperceptível do polímero na amostra de solo, impossível de ser recuperada devido ao alto grau de fragmentação. Fonte: produção do próprio autor

Tabela 07 - Variação de Massa (%) dos filmes submetidos ao termo/ biotratamento durante três e seis meses. Média da duplicata.

Filmes	Perda de Massa % Três Meses	Perda de Massa % Seis Meses
PHBV	100%	100%
PP-co-PE	0,23%	0,4%
PHBV/PP-co-PE	93%	100%
PHBV/PP-co-PE/Aditivo	94%	100%

* Erro 1,5%

Fonte: produção do próprio autor

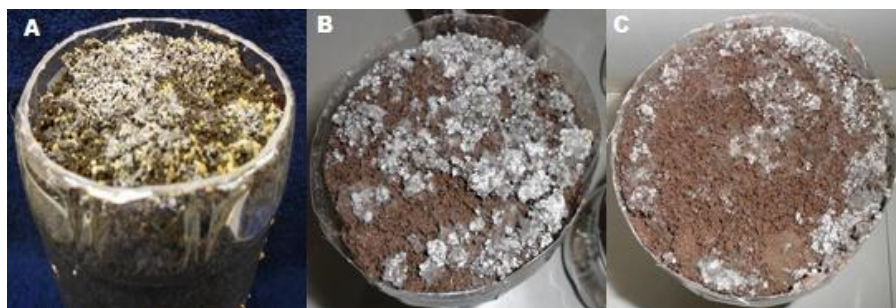
Em estudos realizados pelo grupo de pesquisa do laboratório de Tratamento de Polímeros (LTP), mas ainda não publicados, o polímero PP-co-PE com aditivo pró-oxidante foi testado quanto a sua degradabilidade em solo, com e sem pré-tratamento com UV. A partir dos resultados, foi possível notar a influência do aditivo nas alterações do copolímero, que se mostrou com sinais acentuados de degradação (quebradiços e presença de grupos OH na cadeia - FTIR), principalmente, quando expostos ao fototratamento seguido de biotratamento, sinais estes que não são observados em amostras sem aditivo. Este resultado indicou o efeito pró-oxidante do aditivo, que facilitou a degradação do material polimérico.

5.5 Avaliação Visual

A degradação dos filmes poliméricos foi monitorada visualmente com o auxílio de fotografias, que mostram grande crescimento de fungos na superfície do solo. É importante destacar que o crescimento fúngico na superfície do solo foi claramente menor nas colunas em que se encontravam as amostras de PP-co-PE, sugerindo que as suas características hidrofóbicas de difícil degradabilidade interferem não somente na colonização da sua superfície, mas também no solo próximo ao filme (Figura 23).

Também pode ser prontamente visto o filme de PP-co-PE visualmente intacto e os filmes de PHBV e blendas em estágio avançado de deterioração (Figura 24).

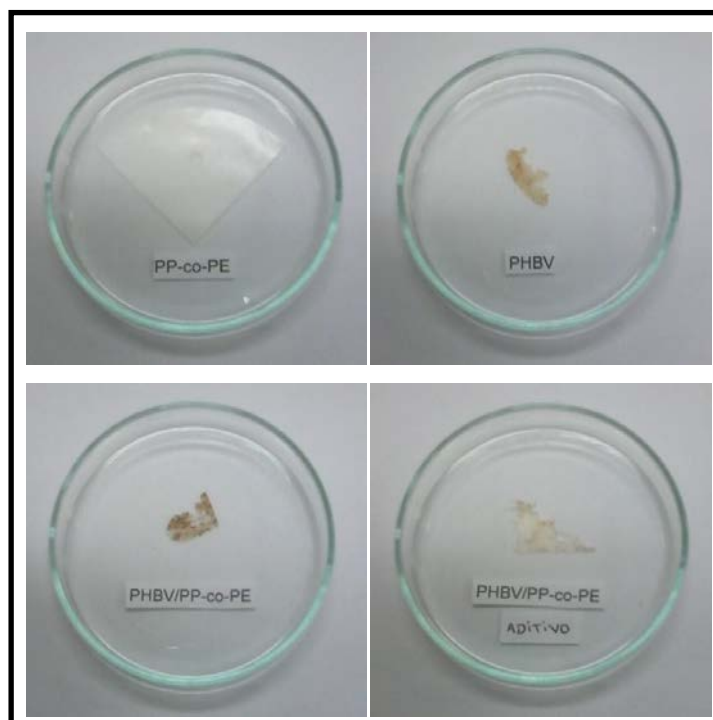
Figura 23 – Crescimento microbiano na superfície das colunas de solo



* Colunas de solo com as amostras: A - PHBV; B - PHBV/PP-co-PE; C: PP-co-PE.

Fonte: produção do próprio autor

Figura 24 - Filmes poliméricos após 3 meses de biotratamento

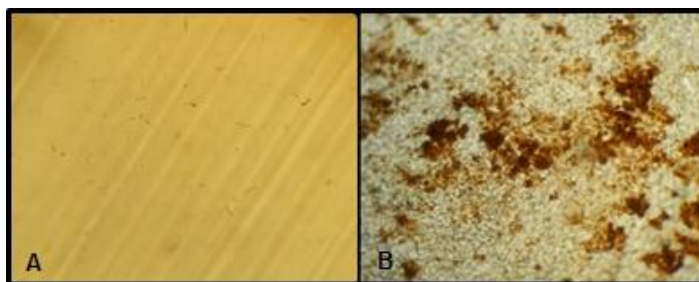


Fonte: produção do próprio autor

5.6 Microscopia Óptica (M. O.)

Os filmes de PHBV, PHBV/PP-co-PE e blenda aditivada biotratados e termo/ biotratados durante três e seis meses apresentaram mudanças em sua morfologia. Nas Figuras 25, 27 e 28 é possível notar que ocorreram adesão microbiana, descamação e pigmentação, que são definidos como sinais de degradação segundo FLEMMING, 1998. Nos filmes do copolímero PP-co-PE não foram observadas alterações significantes na superfície, como pode ser visto na Figura 26, exceto pela presença de hifas e esporos fúngicos nas amostras biotratadas por seis meses e algumas rachaduras nos filmes termo/biotratados.

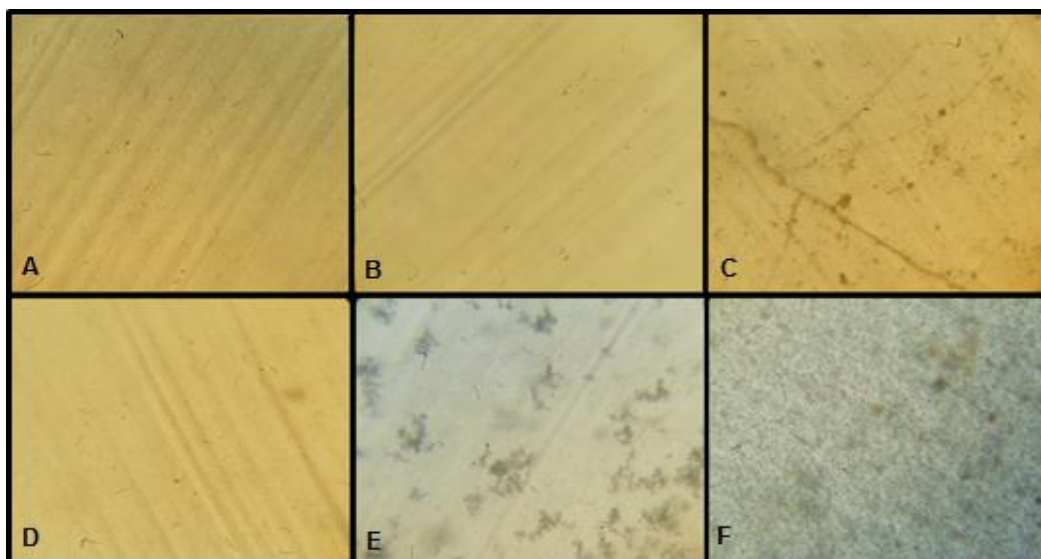
Figura 25 – Micrografias de M.O. dos filmes de PHBV



Amostras de PHBV: A - Original; B: biotratado por 3 meses.

Fonte: produção do próprio autor

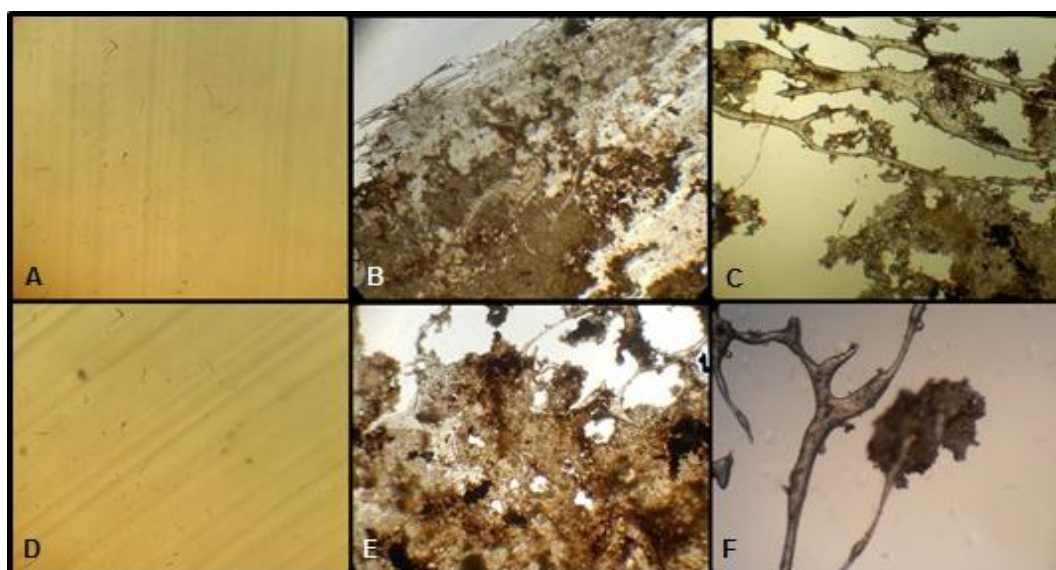
Figura 26 - Micrografias de M.O. dos filmes de PP-co-PE



Amostras de PP-co-PE: A - Original; B – Biotratado por 3 meses; C – Termo e biotratado por 3 meses; D - Termotratado; E – Biotratado por 6 meses; F – Termo e biotratado por 6 meses.

Fonte: produção do próprio autor

Figura 27 - Micrografias de M.O. dos filmes de PHBV/PP-co-PE



Amostras de PHBV/ PP-co-PE: A - Original; B – Biotratado por 3 meses; C – Termo e biotratado por 3 meses; D - Termotratado; E - Biotratado por 6 meses; F – Biotratado por 6 meses.

Fonte: produção do próprio autor

Figura 28 - Micrografias de M.O. dos filmes de PHBV/PP-co-PE/Aditivo



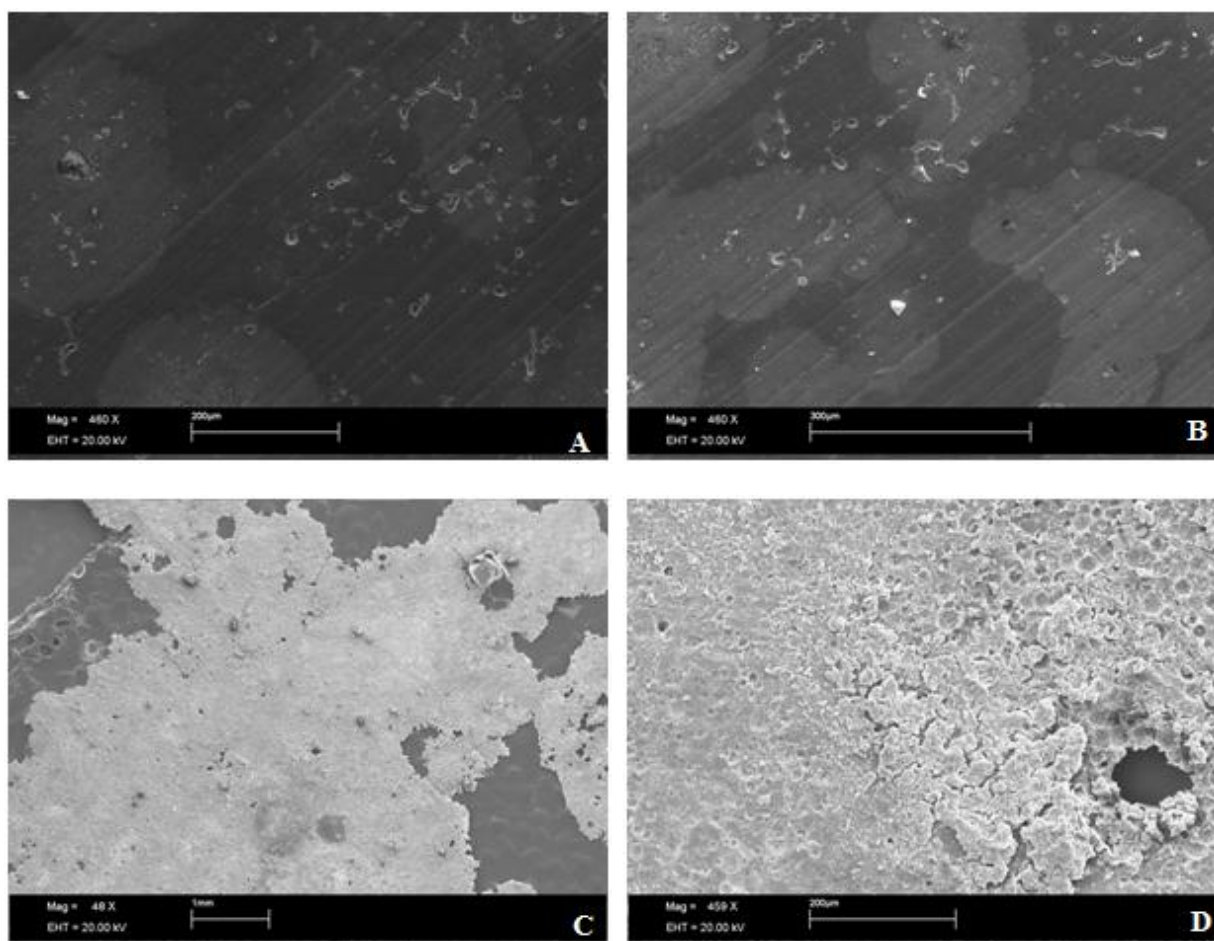
Amostras de PHBV/PP-co-PE/Aditivo: A - Original; B – Biotratado por 3 meses; C – Termo e biotratado por 3 meses. Fonte: produção do próprio autor

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes originais; termotratados; e biotratados foram analisados também através da Microscopia Eletrônica de Varredura para verificar possíveis alterações na morfologia das amostras.

As micrografias de MEV dos filmes de PHBV original, somente termotratado e biotratado por três meses estão apresentadas na Figura 29, onde as micrografias mostraram que o termotratoamento não acompanhado do tratamento biológico não foi capaz de provocar alterações visíveis. Já nas amostras biotratadas por três meses é possível observar adesão microbiana à superfície polimérica, furos e intenso desgaste.

Figura 29 – Micrografias de MEV de amostras de PHBV



A: Original; B: Termotratado; C e D: Biotratado por três meses.

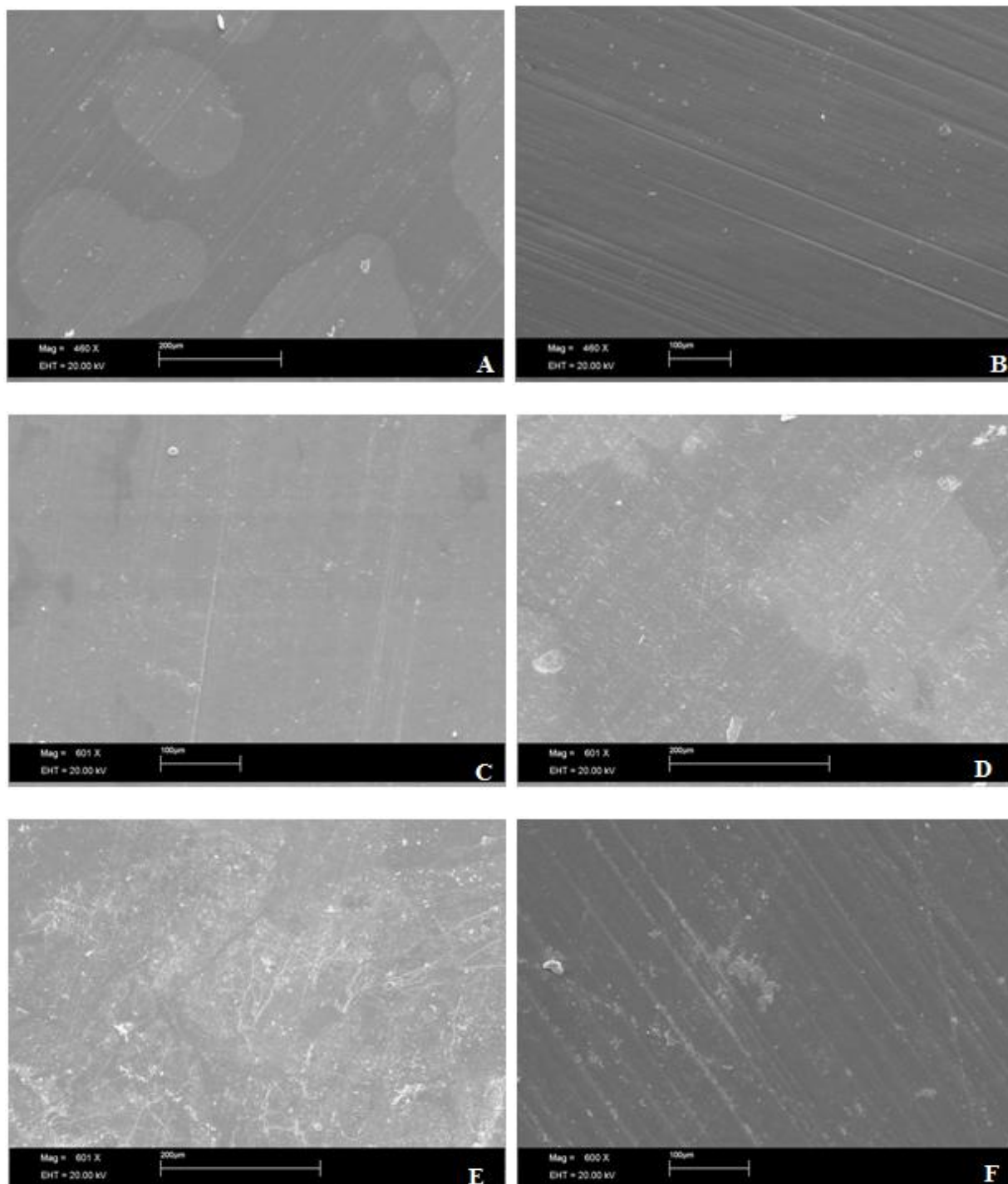
Fonte: Produção do próprio autor

As amostras de PP-co-PE foram as únicas que se mantiveram aparentemente íntegras após todas as etapas do experimento, contudo através do MEV é possível ver leves alterações em sua superfície (Figura 30).

Como é possível observar nas micrografias, o copolímero sintético só apresentou alteração em sua morfologia após tratamento biológico, modificando para uma

aparência opaca (C e D), presença de hifas aderidas à superfície e pontos de descamação após o termo/biotratamento de seis meses.

Figura 30 – Micrografias de MEV de amostras de PP-co-PE

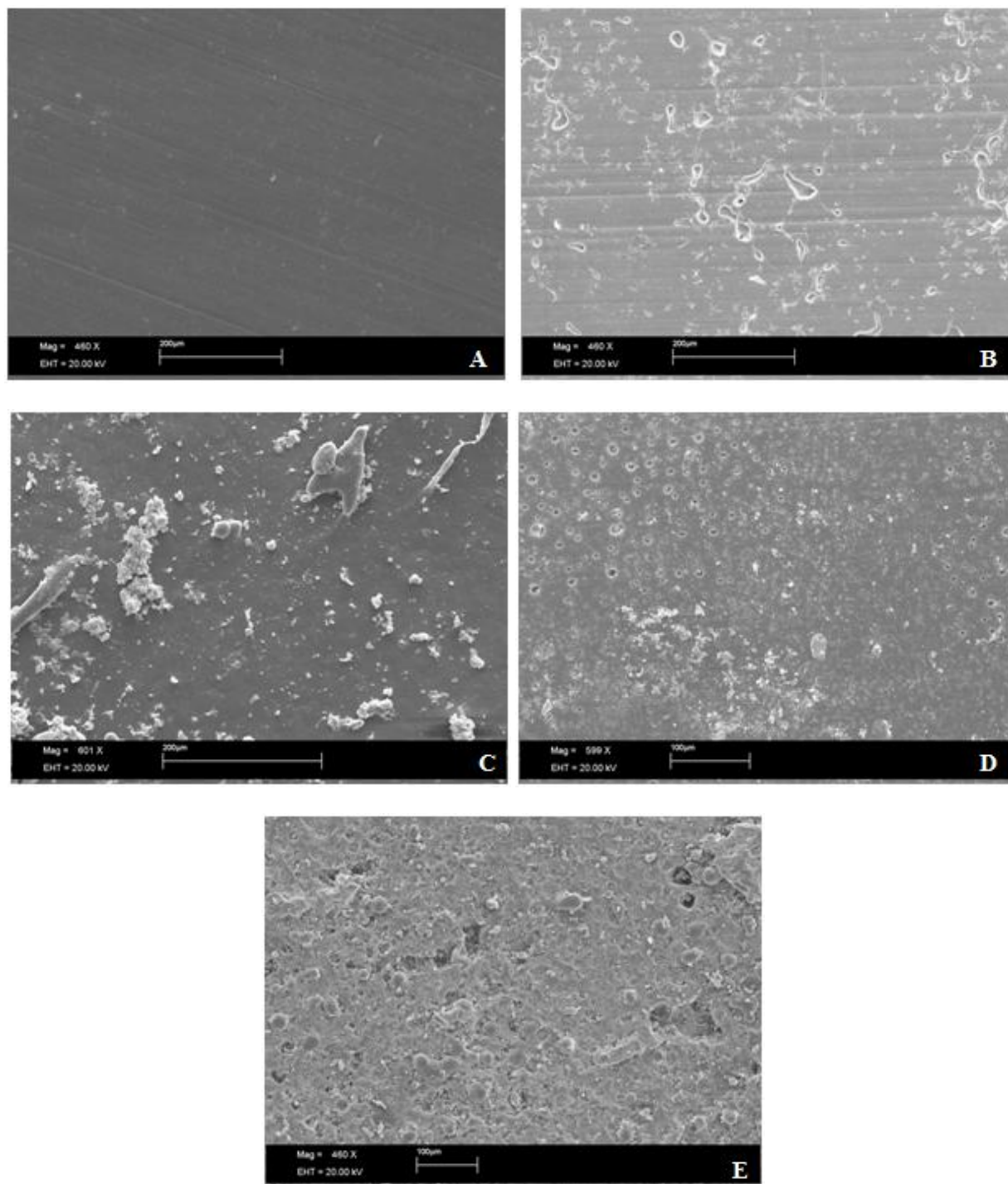


A: Original; B: Termotratado; C: Biotratado por três meses; D: Biotratado por seis meses; E: Termo/Biotratado por três meses; F: Termo/Biotratado por seis meses.

Fonte: Produção do próprio autor

Na Figura 31 são apresentadas as micrografias das amostras de PHBV/PP-co-PE que sobraram: original; termotratado; biotratados por três e seis meses; e termo e biotratados por três meses.

Figura 31 – Micrografias de MEV de amostras de PHBV/PP-co-PE



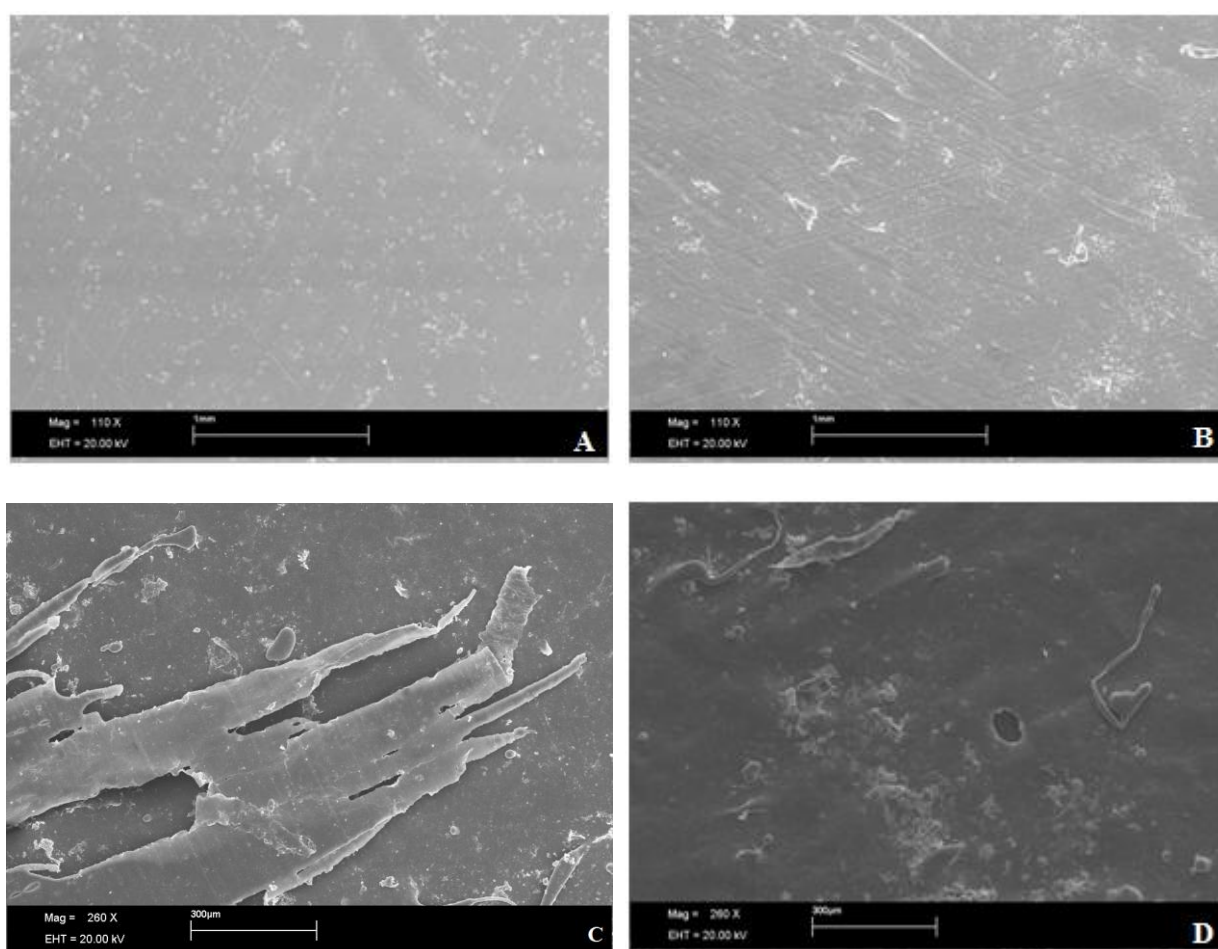
A: Original; B: Termotratado; C: Biotratado por três meses; D: Biotratado por seis meses; E: Termo/Biotratado por três meses.

Fonte: Produção do próprio autor

As micrografias apontaram que as blendas sem aditivos biotratadas por três meses apresentaram descamação juntamente com adesão microbiana, que evidenciam o processo de degradação sofrido pelo material. Após o biotratamento por seis meses os sinais de degradação são ainda mais perceptíveis, com a presença de inúmeros furos, além de adesão microbiana, em toda a superfície do polímero. Após o termo/biotratamento por três meses observa-se uma estrutura com grande adesão de micro-organismos, buracos e descamação da amostra.

As micrografias de MEV correspondentes aos filmes de PHBV/PP-co-PE/Aditivo original, termotratado, biotratado por três meses e termo/biotratados por três meses podem ser analisados, respectivamente, na Figura 32.

Figura 32 – Micrografias de MEV de amostras de PHBV/PP-co-PE/Aditivo



A: Original; B: Termotratado; C e D: Biotratado por três meses.

Fonte: Produção do próprio autor

A amostra da blenda aditivada termotratada (B) se apresentou com aspecto levemente rugoso, demonstrando a sua sensibilidade ao tratamento com calor. As amostras biotratadas por três meses revelaram descamação severa e buracos. Após o termo/biotratamento de três meses houve intensa adesão microbiana, buracos, descamação do PHBV e fraturas.

As marcas e riscos observados nas micrografias são provenientes do papel alumínio utilizado no processo de prensagem durante a produção dos filmes.

5.8 FTIR

As medidas de FTIR atuaram de modo a comparar as alterações estruturais entre os filmes originais com os termo/biotratados.

Os espectros dos filmes de PHBV e das blends (com e sem aditivo) foram normalizados pela intensidade de absorbância de uma banda considerada como padrão interno em 1460cm^{-1} , atribuída à deformação simétrica de grupos CH_2 (BLOEMBERGEN et al., 1986). Para os espectros de PP-co-PE, o padrão interno foi em 1467cm^{-1} , banda atribuída ao estiramento dos grupos CH_3 de deformação simétrica (ALBERTSSOM et al, 1987; HADAD et al., 2005).

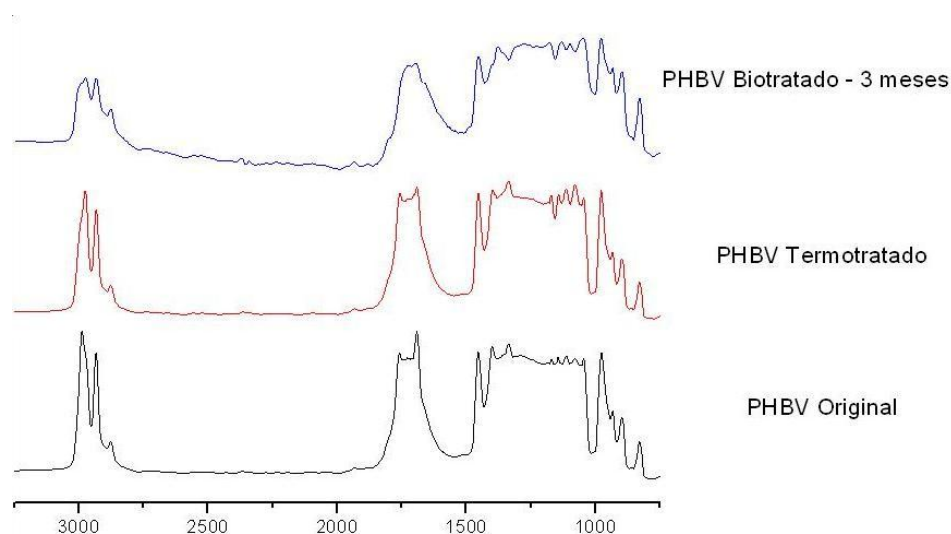
Os gráficos foram desconvoluídos pela função Lorentziana, que é uma técnica matemática de ajuste de curvas, a qual isola banda sobrepostas em um conjunto de bandas individuais, aumentando a resolução do espectro com a separação das bandas (ARAÚJO e KAWANO, 2001). A partir do isolamento das bandas referentes aos grupos carbonila (na faixa de 1800 a 1600 cm^{-1}) é, então, possível identificar os índices de carbonila de fase amorfa e cristalina, os quais foram calculados para obtenção das taxas de consumo das fases amorfa e cristalina.

Foram consideradas alterações espectrais como aumento ou diminuição de intensidade (maior que 10%), deslocamento, aparecimento e desaparecimento de bandas.

5.8.1 PHBV

A Figura 33 compara os espectros de FTIR dos filmes de PHBV original; termotratado a 100°C/40 horas; e biotratado por três meses, na faixa de 3250 - 750 cm^{-1} .

Figura 33 – Espectro de FTIR de amostras de PHBV original, termotratada e biotratada por 3 meses



Obs: Foram feitas análises somente das amostras restantes após o processo de biodegradação

Fonte: produção do próprio autor

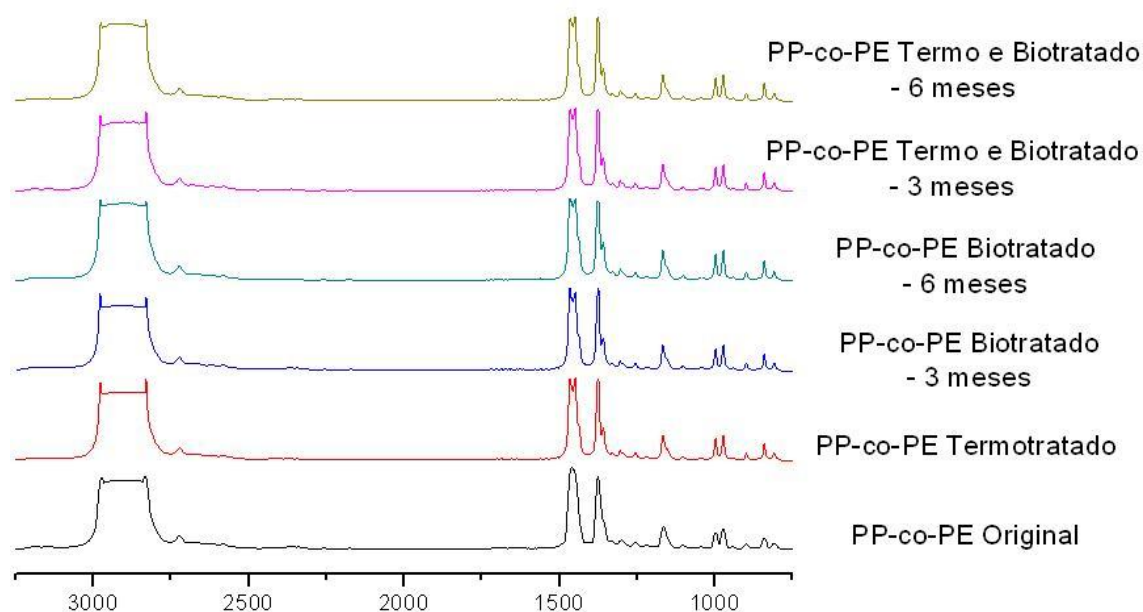
A partir da análise do espectro é possível observar que não houve mudança significativa entre as amostras originais e termotratadas, havendo, entretanto, grandes alterações após três meses de biotratamento.

No espectro de PHBV original foram observadas as bandas 1751 e 1697 cm^{-1} que correspondem ao estiramento de C=O da fase amorfa e fase cristalina, respectivamente (XU et al., 2002), estas bandas aparecem diminuídas e mais alargadas no espectro de PHBV biotratado por três meses, o que indica degradação do polímero em diferentes fases (amorfa e cristalina). As bandas 2987 e 2983 cm^{-1} , referentes a estiramentos de C-H (CAMARGO, 2009), também se apresentaram diminuídas na amostra biotratada, apontando para possível consumo do material.

5.8.2 PP-co-PE

As amostras do copolímero sintético não apresentaram mudanças significativas na sua estrutura, como pode ser visto na figura do espectro abaixo (Figura 34):

Figura 34 – Espectro de FTIR de amostras de PP-co-PE original, termotratada, biotratada por 3 e 6 meses e termo/biotratada por 3 e 6 meses



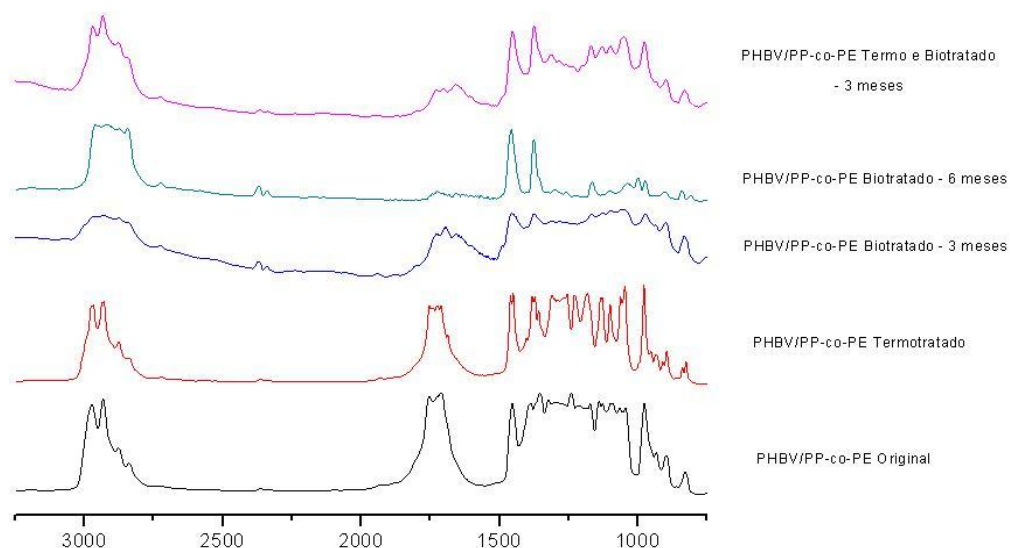
Fonte: Produção do próprio autor

Nos espectros de todas as amostras aparecem as bandas 2978, 2827 e 1467 cm^{-1} atribuídas à deformação axial simétrica de CH_3 ; 1373 cm^{-1} referente à deformação angular simétrica de C-H ; 997 e 972 cm^{-1} referente à C-C ; 840 cm^{-1} atribuída à C=CH_2 . O que sugere que o PP-co-PE resiste aos tratamentos propostos.

5.8.3 PHBV/PP-co-PE

A Figura 35 compara os espectros de FTIR dos filmes de PHBV/PP-co-PE original; termotratado a 100°C/40 horas; e biotratado por três e seis meses; e termo/biotradado por três meses, na faixa de 3250 – 750 cm^{-1} .

Figura 35 – Espectro de FTIR de amostras de PHBV/PP-co-PE original, termotratada, biotratada por 3 e 6 meses e termo/biotratada por 3 meses

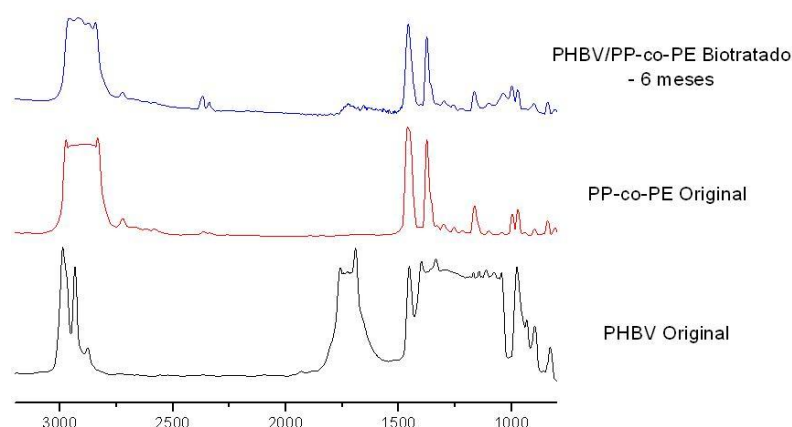


Obs: Foram feitas análises somente das amostras restantes após o processo de biodegradação

Fonte: Produção do próprio autor

Não houve mudança significativa nos espectros das amostras originais e termotratadas, nos quais apresentaram as bandas 1752 e 1712 cm^{-1} correspondentes ao estiramento de C=O da fase amorfa e fase cristalina, respectivamente (XU et al., 2002), contudo, nos espectros das amostras biotratadas e termo/biotratadas por três meses essas bandas aparecem alargadas, diminuídas e deslocadas. Já no espectro que representa a amostra biotratada por seis meses é possível notar que os grupos carbonilas foram consumidos durante o processo degradativo, restando do material, apenas a fração sintética (PP-co-PE), como pode ser observado pela semelhança entre os espectros de PHBV/PP-co-PE e PP-co-PE original na Figura 36:

Figura 36 – Espectros de FTIR de amostras de PHBV original, PP-co-PE original e PHBV/PP-co-PE biotratada por 6 meses



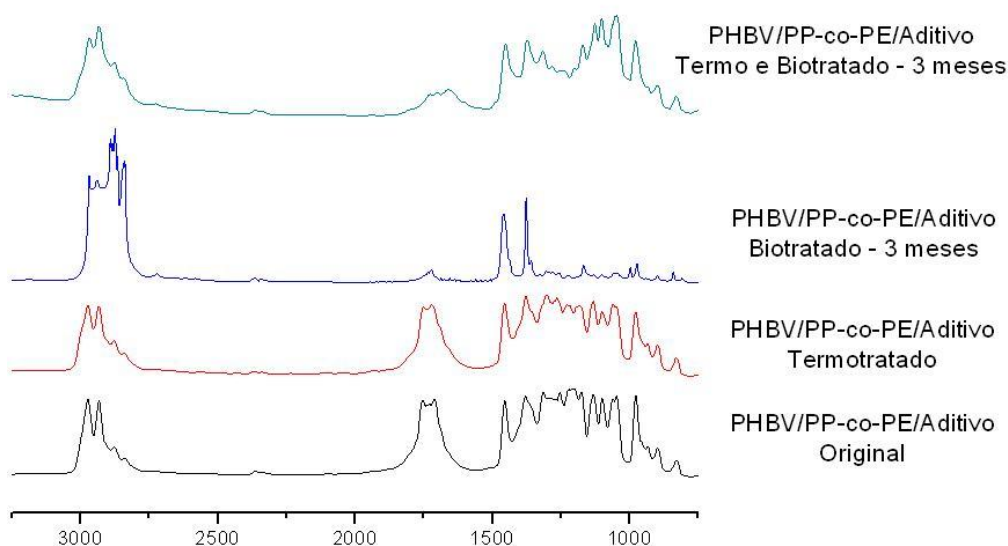
Obs: Foram feitas análises somente das amostras restantes após o processo de biodegradação

Fonte: Produção do próprio autor

5.8.4 PHBV/PP-co-PE/Aditivo

A Figura 37 compara os espectros de FTIR dos filmes de blendas com aditivo pró-oxidante original; termotratado a 100° C/40 horas; e biotratado por 3 meses; e termo/biotratado por três meses, na faixa de 3250 – 750 cm⁻¹.

Figura 37 – Espectro de FTIR de amostras de PHBV/PP-co-PE/Aditivo original, termotratada, biotratada e termo/biotratada por três meses



Obs: Foram feitas análises somente das amostras restantes após o processo de biodegradação

Fonte: Produção do próprio autor

As bandas 1751 e 1712 cm^{-1} , presentes nas amostras originais e termotratadas, correspondem ao grupamento C=O , no espectro termo/biotratado por três meses estas bandas aparecem diminuídas, indicando consumo de grupos carbonílicos (indicativo de biodegradação); já no espectro biotratado por três meses a carbonila aparece mais reduzida e o restante do espectro aponta que a fração do biopolímero foi em grande parte consumida, restando a fração de PP-co-PE.

5.8.5 Índice de Carbonila

Os índices de carbonila foram calculados a partir dos espectros das amostras originais, termotratadas, biotratadas e termo/biotratadas, com o propósito de quantificar as alterações estruturais ocorridas nos filmes poliméricos. Os espectros com as curvas de desconvolução podem ser observados no Apêndice (no final do trabalho), nos quais: a linha vermelha corresponde às bandas sobrepostas e a linha verde às bandas isoladas.

A Tabela 08 compara índices de fase amorfa e de fase cristalina dos filmes de blendas originais, termotratadas e biotratadas. Os valores desta tabela são resultados da razão das bandas de carbonila nas fases amorfa e fase cristalina pela banda de referência tida como padrão interno em 1460 cm^{-1} , atribuída à vibração de grupos CH_3 (BLOEMBERGEN et al., 1986).

Tabela 08 – Índices de carbonila de fase amorfa e cristalina de filmes de PHBV, PHBV/PP-co-PE e PHBV/PP-co-PE/Aditivo originais e termotratado/ biotratados

Polímeros	Original	Termotratamento	$\Delta\%$	Biotratamento 3 Meses	$\Delta\%$	Termo/ biotratamento 3 meses	$\Delta\%$
PHBV							
Fase amorfa (ABS $1757/1460$)	0,62	0,7	+ 13%	0,45	- 27%	-	- 100%
Fase cristalina (ABS $1699/1460$)	0,94	0,92	- 2,1%	0,64	- 32%	-	- 100%
PHBV/PP-co-PE							
Fase amorfa (ABS $1727/1460$)	0,75	0,35	- 53%	0,37	- 51%	0,14	- 81%
Fase cristalina (ABS $1716/1460$)	0,83	0,82	- 1,2%	0,36	- 57%	0,35	- 58%
PHBV/PP-co-PE/Aditivo							
Fase amorfa (ABS $1751/1460$)	0,66	0,34	- 48%	0,11	- 83%	0,1	- 85%
Fase cristalina (ABS $1715/1460$)	0,86	0,9	+ 4,6%	0,07	- 92%	0,35	- 59%

* Os valores com variação inferior a 10% não foram considerados para análise.

$\Delta\%$: Variação da intensidade das bandas de carbonila em comparação com as amostras originais.

(-): indica diminuição da banda.

(+): refere-se ao aumento da banda.

Obs: Os valores referentes ao período de 6 meses não foram calculados por falta de amostra.

Fonte: Produção do próprio autor

No PHBV após o termotratoamento houve aumento do índice de carbonila (13%) indicando oxidação de cadeias na fase amorfa. Após o biotratamento este índice diminuiu (27% e 32%) indicando consumo de grupos C=O pela ação microbiana, nas fases amorfa e cristalina, respectivamente. Após o termo/biotratamento não foi possível analisar os filmes de PHBV, devido seu desaparecimento, mostrando o efeito sinérgico dos dois tratamentos: termo/biotratamento.

No caso da blenda com o termotratoamento houve diminuição do índice de carbonila (53%) na fase amorfa indicando quebras de cadeia e termodegradação. No biotratamento o processo de quebra também ocorreu nas 2 fases, amorfa e cristalina, com diminuição dos índices de carbonila para 51% e 57%, respectivamente. Com o duplo tratamento houve aumento de degradação 81% e 58% nas fases amorfa e cristalina, respectivamente.

O aditivo aumentou significativamente o processo de quebra de cadeia no biotratamento por três meses (diminuição do índice de carbonila para 83% e 92% nas fases amorfa e cristalina, respectivamente), a ação oxidante do aditivo durante o tratamento por micro-organismos foi bastante significativa. Não houve efeito sinérgico no duplo tratamento (calor e biotratamento).

No copolímero PP-co-PE (ausente da Tabela 08) não houve formação de banda referente a este grupo (C=O), possivelmente, devido à hidrofobicidade da matriz e ao tempo insuficiente de contato com os micro-organismos nas colunas de solo, para que houvesse oxidação do polímero, através de reações enzimáticas (SANTOS et al., 2013).

O solo mostrou-se eficiente para o processo de degradação de polímeros biodegradáveis e blendas compostas de polímeros biodegradáveis e sintéticos, sendo o tempo de enterramento um fator de extrema influência, assim como, as condições do solo, como pH, temperatura, matéria orgânica, umidade e composição microbiana. Além das condições de solo adequadas para a biodegradação, diferentes pré-tratamentos podem ser aplicados à matriz polimérica, para facilitar sua degradação, assim como a adição de aditivos pró-oxidantes, que agem provocando a quebra da cadeia polimérica e reduzindo a durabilidade destes materiais no meio ambiente.

5.9 DRX

A Tabela 09 apresenta os graus de cristalinidade (percentagem) dos filmes poliméricos antes e após os tratamentos e as figuras 37 a 39 mostram os difratogramas das amostras estudadas. Os graus de cristalinidades foram calculados pela razão das áreas dos picos cristalinos e área total (picos cristalinos + amorfos), extraídas dos difratogramas das figuras 37 a 39, de acordo com a Equação 03, e tal como citado em Gonçalves e Martins-Franchetti (2013).

Equação 03 - Cálculo para percentagem de grau de cristalinidade

$$\%C = \frac{I_c}{(I_c + I_a)} \cdot 100$$

Onde %C é a fração cristalinidade e I_a é o resultado da integração do halo amorfo, nas Figuras 38 a 40 (COELHO et al., 2008). Fonte: Adaptado de Coelho et al. (2008) integração dos picos

Através dos resultados das Tabelas 09 e 10, verifica-se que: o PHBV original, antes de qualquer tratamento é mais cristalino que o copolímero sintético PP-co-PE. A blenda destes dois polímeros é mais cristalina que os polímeros isolados, o que significa maior organização de cadeias, que no caso, parece ser devido a presença do PP-co-PE uma vez que o comportamento do PHBV frente ao calor é de queda de cristalinidade, ou seja, de diminuição de organização da fase cristalina. O termotratamento causa aumento de cristalinidade no copolímero e nas blendas com e sem aditivo. Na blenda aditivada o tratamento térmico fez aumentar mais a cristalinidade do que na blenda sem aditivo. O aditivo acelera o processo de quebra de cadeias (como visto por FTIR), que então se reorganizam. No copolímero (biotratado por três e seis meses) não houve efeito sinérgico dos 2 tratamentos: térmico e biológico, ou seja a cristalinidade permaneceu a mesma da amostra original. Na blenda biotratada por três e seis meses a cristalinidade aumentou, indicativo do consumo de PHBV (diminuiu o índice de carbonila, visto por FTIR) e consequente reorganização das cadeias restantes. Não foi possível comparar com as blendas biotratadas e termo/biotratadas, devido à deterioração dos filmes após os tratamentos, o que inviabilizou as medidas de DRX.

Tabela 09 - Graus de cristalinidade dos polímeros e blends originais e após biotratados

Amostras	Grau de Cristalinidade (%)
PHBV - Original	73
PHBV - Termotratado	67
PP-co-PE - Original	45
PP-co-PE - Termotratado	51
PP-co-PE – Biotratado 3 meses	48
PP-co-PE – Biotratado 6 meses	47
PP-co-PE – Termo/Biotratado 3 meses	44
PP-co-PE – Termo/Biotratado 6 meses	45
PHBV/PP-co-PE – Original	81
PHBV/PP-co-PE – Termotratado	85
PHBV/PP-co-PE/Aditivo - Original	69
PHBV/PP-co-PE/Aditivo - Termotratado	81

* Os valores com variação inferior a 2% não foram considerados para análise.

$\Delta\%$: Variação da intensidade dos graus de cristalinidade das amostras termotratadas em comparação com as amostras originais.

(-): indica diminuição do grau de cristalinidade

(+): refere-se ao aumento do grau de cristalinidade.

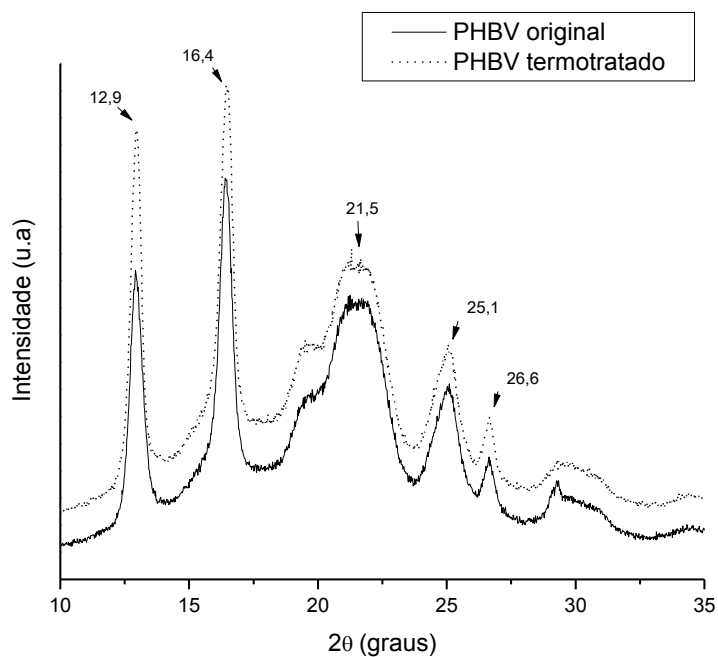
Fonte: Produção do próprio autor

Tabela 10 – Variação do grau de cristalinidade das amostras após termotratamento

Polímero	Após termotratamento
	$\Delta\%$
PHBV	- 8%
PP-co-PE	+ 13%
PHBV/PP-co-PE	+ 5%
PHBV/PP-co-PE/Aditivo	+ 17%

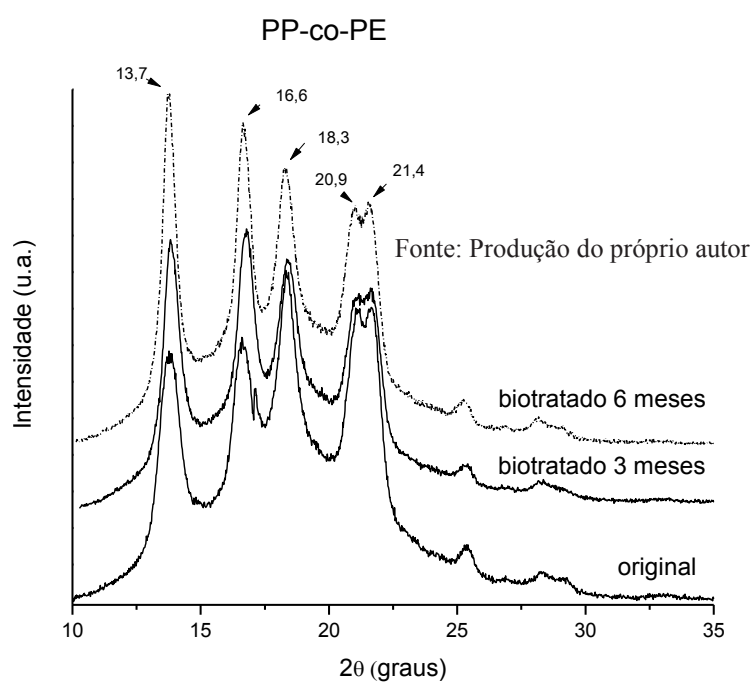
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 38 - Difratomogramas de DRX dos filmes de PHBV antes e após o termotratamento



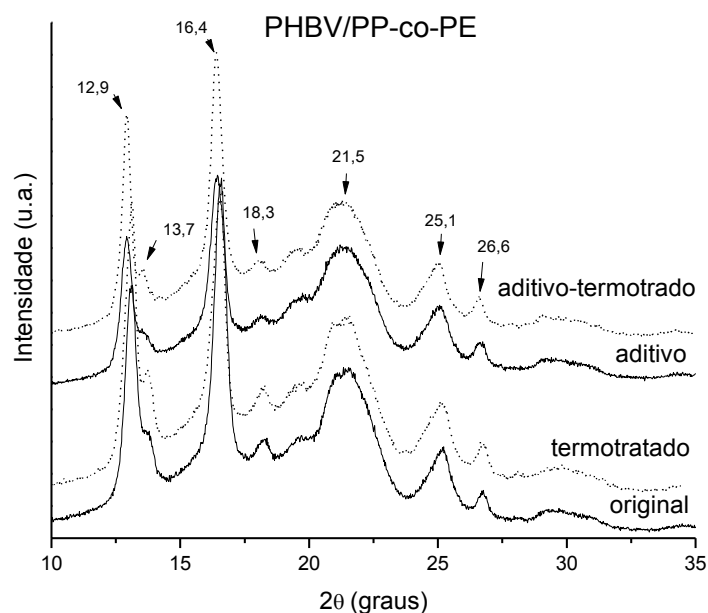
Fonte: Produção do próprio autor

Figura 39 - Difratomogramas de DRX dos filmes de PP-co-PE original, termotratado e termo/biotratado



Fonte: Produção do próprio autor

Figura 40 - Difratomogramas de DRX dos filmes de blendas com e sem aditivo antes e após o termo tratamento



Fonte: Produção do próprio autor

Esta técnica aliada ao FTIR e MEV fornece uma indicação do que ocorre com uma matriz polimérica heterogênea com é o caso da blenda aqui estudada:

- O aumento de cristalinidade da matriz polimérica (DRX), sem e com aditivo, após o termo tratamento, é um sinal da degradação da blenda (BARBANTI et al., 2006; COELHO et al., 2008). O FTIR mostrou esta degradação pelo índice de carbonila nas fases amorfa e cristalina (diminuição) e através do MEV verificou-se uma grande descamação da blenda pelo desgaste do PHBV.
- A ação do aditivo foi eficiente na biodegradação da blenda visto pelo índice de carbonila no FTIR;
- O pré-tratamento dos filmes de copolímero e da blenda por calor não tornou os mesmos mais degradáveis por micro-organismos do solo (DRX e FTIR, respectivamente);
- As técnicas aqui empregadas se mostraram viáveis na investigação da termo e biodegradação dos polímeros estudados neste trabalho.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível a obtenção dos filmes poliméricos por fusão e cada filme apresentou características morfológicas específicas de acordo com os polímeros constituintes: PHBV, PP-co-PE ou blenda.

- O PHBV foi totalmente degradado pelo termotratoamento seguido de biotratamento por três meses, provando a aceleração que o pré-tratamento provoca nos processos de degradação dos polímeros. Houve um efeito sinérgico do duplo tratamento: termo/biotratamento;
- O período de incubação no solo, por seis meses, não foi suficiente para que as amostras de PP-co-PE apresentassem alterações indicativas de biodegradação, entretanto foi possível observar que houve adesão microbiana na superfície polimérica, o que pode sugerir que um período de incubação maior, tanto de pré-tratamento quanto de biotratamento, poderia resultar em maiores alterações no material;
- As blendas de PHBV/PP-co-PE (sem aditivo) termo/biotratadas por três meses, sofreram degradação significativa nas fases amorfa e cristalina, 81% e 57%, respectivamente;
- As blendas de PHBV/PP-co-PE, com aditivo, biotratadas por três meses, sofreram maior taxa de degradação, nas fases amorfa e cristalina, 83% e 91%, respectivamente. O aditivo teve grande influência no processo de biodegradação, na ausência do pré-tratamento com calor;
- No caso do termo/biotratamento a ação do aditivo foi essencialmente na fase amorfa, pois a percentagem de degradação da fase cristalina foi semelhante nas amostras com e sem aditivo;
- As blendas de PHBV/PP-co-PE (80/20) foram totalmente degradadas após termotratoamento/biotratamento por seis meses e as blendas contendo aditivo

pró-oxidante (80/19/1) foram degradadas após seis meses de biotratamento, com ou sem o termotratamento;

- O aumento de cristalinidade da blenda, com e sem aditivo, após o termotratamento (DRX), é um sinal da degradação da matriz e subsequente rearranjo das cadeias remanescentes;
- Não é viável a aplicação de calor à matriz de copolímero antes do tratamento com micro-organismo, não ocorre mudança de sua cristalinidade (que é um sinal de degradação);
- As duas técnicas de FTIR e DRX aplicadas juntas, se completam: tanto a diminuição do índice de carbonila (FTIR), como o aumento do grau de cristalinidade (DRX), que indicam biodegradação do material.
- A desconvolução dos espectros de FTIR, permitiu maior confiabilidade no cálculo dos Índices de carbonila ($I_{C=O}$), e portanto, na avaliação de perda ou adição de grupos carbonílicos à cadeia polimérica, como sinal de degradação.

REFERÊNCIAS

ABIQuim. Associação Brasileira da Indústria Química, Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/resinastermoplasticas/>>. Acesso em: 27 set. 2012.

ALBERTSSON, A. C.; ANDERSSON, S. O.; KARLSSON, S. **The mechanism of biodegradation of polyethylene.** Polymer Degradation and Stability, Vol. 18, p. 73-87. 1987.

AMBRÓSIO, F. B.; ALVES, D. A.; FECHINE, G. J. M. **Estudo da Biodegradabilidade de Polímeros por Meio do Respirômetro de Bartha.** Revista Mackenzie de Engenharia e Computação, Vol. 11, nº 1 – Edição Especial, p. 46-55. 2010.

ARAÚJO, S. C. de; KAWANO, Y. **Espectro Vibracional no Infravermelho Próximo dos Polímeros Poliestireno, Poli(Metacrilato de Metila) e Policarbonato.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 11, nº 4, p. 213-221. 2001.

ARKATKAR, A.; ARUTCHELVI, J.; BHADURI, S.; UPPARA, P. V.; DOBLE, M. **Degradation of untreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia.** International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 63, p. 106–111. 2009.

ASHBY, R. D.; COOKE, P.; SOLAIMAN, D. K. Y. **Topographical imaging as a means of monitoring biodegradation of poly(hydroxyalkanoate) films.** Journal of Polymers and the Environment, Vol. 15, p. 179–187. 2007.

ASTM D 883. Standard terminology relating to plastics. PA: ASTM; 1991.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. **Degradação acelerada de suportes de poli(e-caprolactona) e poli(D,L-ácido láctico-co-ácido glicólico) em meio alcalino.** Polímeros [online], Vol.16, nº 2, p. 141-148. 2006.

BARRATT, S. R.; ENNOS, A. R.; GREENHALGH, M.; ROBSON, G. D.; HANDLEY, P. S. **Fungi are predominant micro-organisms responsible for degradation of soil-buried polyester polyurethane over a range of soil water holding capacities.** Journal of Applied Microbiology, Vol. 95, p. 78–85. 2003.

BELTRÁN, M.; GARCIA, J.C.; MARCILLA, A. **Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion.** European Polymer Journal, Vol. 33, p. 453-462. 1997.

BLOEMBERGEN, S.; HOLDEN, D. A.; HAMER, G. K.; BLUHM, T. L.; MARCHESSAULT, R. H. **Studies of composition and crystallinity of bacterial poly(b-hydroxybutirate-co-hydroxyvalerate).** Macromolecules, Vol. 19, p. 2865-2871. 1986.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, M.; MELO, T. J. A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Vol. 6, nº 2, p. 127 –139.2011.

CAMARGO, F. A. de. **Obtenção e caracterização das blendas de ligninas (sulfonadas, bagaço de cana de açúcar, eucalipto) e taninos com o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)/phbv.** Tese apresentada para obtenção de título de doutor em Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP. 2009.

CAMPOS A. de.; FRANCHETTI, S. M. M. **Biotreatment effects in films and blends of PVC/PCL previously treated with heat.** Brazilian Archives Of Biology And Tecnology, Vol. 48, nº 2, p. 235-243. 2005.

CARASHI, J. C.; RAMOS, U. M.; LEÃO, A. L. **Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação.** Acta Scientiarum, Vol. 24, nº 6, p. 1609-1614. 2002.

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

CHEN, J. H.; ZHONG, J. C.; CAI, Y. H.; SU, W. B.; YANG, Y. B. **Morphology and thermal properties in the binary blends of polypropylene-co-ethylene copolymer and isotatic polypropylene with polyethylene.** Polymer, Vol. 48, p. 2946-2957. 2007.

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

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. **Biodegradabilidade da Blenda de Poli(β -Hidroxibutirato-co-Valerato)/Amido Anfótero na Presença de Microrganismos.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 18, nº 3, p. 270-276. 2008.

COSGROVE, L.; **Fungal Communitites Associated with Degradation of Polyester Polyurethane in Soil.** *APPLIED AND Environmental Microbiology*, p. 5817–5824. 2007.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de. **Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 13, nº 1, p. 1-13. 2003.

DALMOLIN, E.; OJEDA, T. F. M.; CAMARGO, F. A. O.; FORTE, M. M. C. **Avaliação da degradação de poliolefinas contendo aditivos pró-degradantes.** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico].** EDIPUCRS. 2007.

De PAOLI, M. A.. **Degradação e Estabilização de Polímeros.** São Paulo: Editora Artliber, 2008.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA — EMBRAPA. **Manual de métodos de análises de solo.** 2ª Edição. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, p. 212. 1997.

FARIA, A. U.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. **Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli 3 hidroxibutirato (PHB) e Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia.** *Polímeros*, Vol. 20, nº 2, p. 141-147. 2010.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B.; RABELLO, M. S. **Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial.** *Química Nova*, Vol. 29, nº 4, p. 674-680. 2006.

FECHINE, G. J. M.; ROSA, D. S.; REZENDE, M. E.; DEMARQUETTE, N. R. **Effect of UV Radiation and Pro-Oxidant on PP Biodegradability.** *Polymer Engineering and Science*. Vol. 10, p. 123-128. 2009.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A. de; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. **M. Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto.** *Polímeros*, Vol. 22, nº 1, p. 61-68. 2012.

FIALHO L. L.; et al. **Monitoramento Químico e Físico do Processo de Compostagem de Diferentes Resíduos Orgânicos.** Circular Técnica – EMBRAPA Instrumentação Agropecuária. 2005.

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

FRANCHETTI, S. M. M. e MARCONATO, J. C. **Polímeros biodegradáveis – Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos.** *Química Nova*, Vol. 29, nº 4, p. 811-816. 2006.

GONÇALVES, S. P. C. **Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação dos microrganismos do solo.** Tese apresentada para obtenção de título de doutor em Microbiologia Aplicada – Universidade Estadual Paulista - UNESP, Rio Claro, SP. 2009.

GONÇALVES, S. P. C.; CAMPOS, A. de; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. **Influência da Geometria e Umidade de Colunas de Solo na Biodegradação de Filmes de PCL.** *Polímeros*, Vol. 21, nº 2, p. 107-110. 2011.

GONÇALVES, S. P. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S.; CHINAGLIA, D. L. **Biodegradation of the Films of PP, PHBV and Its Blend in Soil.** *Journal Polymer Environmental*, Vol. 17, p. 280–285. 2009.

GONÇALVES, S. P. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. **Respirometric Evaluation of the Biodegradability of Films of PE-PHBV Blends.** *International Journal of Material Science*, Vol. 3, nº 2. 2013.

GRISA, A. M.C.; PISTOR, V.; SIMIONI, T.; PRUX, V. B.; KLEIN, J. M.; BRANDALISE, R. N.; ZENI, M. **Caracterização de filmes de polietileno com aditivo pró-oxidante, em aterro sanitário.** *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Vol. 11, nº 7, p. 532-540. 2010.

GU, J. D. **Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials recent research advances.** International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 52, p. 69–91. 2003.

GUEDRI, L.; AMOR, S. B.; GARDETTEC, J. L.; JACQUETA, M.; RIVATON, A. **Lifetime improvement of poly(ethylene naphthalate) by ZnO adhesive coatings.** Polymer Degradation and Stability, Vol. 88, p. 199-205. 2005.

GUERRA, I. B. **Uma Nova Visão**, Disponível em: <newquantumage.blogspot.com.br>. Acesso em: Março de 2012.

HADAD, D.; GERESH, S.; SIVAN, A. **Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium Brevibacillus borstelensis.** Journal of Applied Microbiology, Vol. 98, p. 1093–1100. 2005.

IMAM, S. H.; GORDOM, S. H.; SHOGREN, R. L.; TOSTESON, T. R.; GOVIND, N.S.; GREENE, R. V.. **Degradation of starch PHBV bioplastic.** Applied and Environmental Microbiology, Vol. 65, p. 431–437. 1999.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO 472 Plastics e vocabulary, amendement 3.General terms and terms relating to degradable plastics. Geneva: ISO. 1993.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO 846 Plastics: Determination of behavior under the action of fungi and bacteria – Evaluation of the action of microorganisms. 1997.

IOVINO, R.; ZULLO, R.; RAO, M. A.; CASSAR, L.; GIANFREDA, L. **Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions.** Polymer Degradation and Stability, Vol. 93, p. 147-157. 2008.

KACZMAREK, H. **Changes of polymer morphology caused by U.V. irradiation: Surface damage polymer.** Polymer Degradation and Stability, Vol. 37, p. 189-194. 1996.

KRZAN, A.; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, A.; CHIELLINI, E. **Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics.** Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, p. 2819-2833. 2006.

KUMAR, M.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K.; RAHAIL, M. **Effect of Glycidyl Methacrylate (GMA) on the Thermal, Mechanical and Morphological Property of Biodegradable PLA/PBAT Blend and its Nanocomposites**. *Bioresource Technology*, Vol. 101, p. 8406–8415. 2010.

LEITE, M. C. A. M.; FURTADO, C. R. G.; COUTO, L. O.; OLIVEIRA, F. L. B. O.; CORREIO, T. R. **Avaliação da biodegradação de compósitos jli,de poli(ε-caprolactona)/fibra de coco verde**. *Polímeros*, Vol. 20, nº especial, p. 339-344. 2010.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Ed. E-papers. 2001.

LUCAS, N.; CHRISTOPHE, B.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J. E. **Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques**. *Chemosphere*, Vol. 73, p. 429–442. 2008.

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M.. **Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo**. *Polímeros*, Vol. 8, nº 2. 1998.

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; FIREMAND, C. M. **Química Experimental de Polímeros**. Ed. Edgard Blucher, 1ª edição. Cap. 2 e 3. 2004.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. Ed. Blucher, 2ª edição. 1999.

MANZUR, L. P.; AMARAL, F. de; LOPES, R. V. V., SCHNEIDER, A. L. S., PEZZIN, A. P. T. **Avaliação da degradação em solo de embalagens plásticas oxidegradáveis**. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR*. 2009.

OJEDA, T. **Copolímeros de propileno-etileno com baixos teores de etileno: estrutura, morfologia e propriedades**. Tese apresentada para obtenção de título de doutor em Ciências de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RG. 1996.

OJEDA, T. F. M.; DALMOLIN, E.; FORTE, M.; JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; CAMARGO, F. A. O. **Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes**. *Polymer Degradation and Stability*, p. 965–970. 2009.

OJUMU, T.V.; Yu, J.; SOLOMON, B. O. **Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer.** African Journal of Biotechnology, Vol. 3, nº 1, p. 18-24. 2004.

OVIEDO, M. A. S. **Poli(óxido de etileno-co-epicloridrina): Degradação Foto-oxidativa e Térmica e Blenda com Polipropileno.** Tese apresentada para obtenção de título de doutor em Química – UniCamp, Universidade Estadual de Campinas, SP. 2003.

PINTO, J. C. **Caros editores. Polímeros.** Carta de um leitor, Vol. 17, nº 3, p. E12-E14. 2007.

PlasticsEurope. Relatório referente ao ano de 2011. Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf>. Acesso em 27 jul. 2013.

POSPISIL, J. **Degradation and aging of polymers blends.** Thermo mechanical and thermal degradation. Polymer Degradation and Stability, Vol. 65, p. 405-414. 1999.

PRIYANKA, N.; ARCHANA, T. **Biodegradability of Polythene and plastics by the help of microorganism: A way for brighter future.** Environmental and Analytical Toxicology, Vol. 1, p. 1-4. 2011.

ROSA, D. S.; ANGELINE, J. M. G; AGNELLI, J. A. M.; MEI, L. H. I. **The use of optical microscopy to follow the degradation of isotatic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing.** Polymer Testing, Vol. 24, p. 1022-1026. 2005.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. **Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 12, nº 4, p. 311-317. 2002.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. G. **Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 11, nº 2, p. 82-88. 2001.

SANG, B. I.; HORI, K.; TANJI, Y.; UNNO, H. **Fungal contribution to in situ biodegradation of poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate film in soil.** Appl Microbiol Biotechnol, Vol. 58, p. 241–247. 2002.

SANTANA, V. T.; GONÇALVES, S. P. C.; AGNELLI, J. A. M.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. **Biodegradation of PLLA blend in soil.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 125, p. 536–540. 2011.

SANTOS, P. A.; OLIVEIRA, M. N.; DE PAOLI, M. A.; FREITAS, V. G.; ROSA, D. S. **Avaliação do efeito pro oxidante no PP em blendas com PHB.** Polímeros, Vol. 23, nº 3, p. 432-439. 2013.

SANTOS, W. N.; GREGÓRIO FILHO, R.; MUMMERY, P.; WALLWORK, A. **Método de Fio Quente na Determinação das Propriedades Térmicas de Polímeros.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 14, nº 5, p. 354-359. 2004.

SCOTT, G. **Green Polymers.** Polymer Degradation and Stability, Vol. 68, p. 1-7. 2000.

SCOTT, G. **Polymers and the Environment.** Ed. Royal Society of Chemistry, p. 132. 1999. Versão online Digitalizado em 30 nov. 2007.

SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. **Biological degradation of plastics.** Biotechnology Advances, Vol. 26, p. 246-265. 2008.

SILVA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. **Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBR-R).** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Vol.7, nº 2, p. 104-110. 2012.

SILVA, L. F. da e GÓMEZ, J. G. C. **Produção biotecnológica de poli-hidroxialcanoatos para a geração de polímeros biodegradáveis no Brasil.** Química Nova, Vol. 30, nº 7, p. 1732-1743. 2007.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros.** Química Nova, Vol. 28, nº 1. 2005.

SUN, Z.; YU, F.; QI, Y. **Characterization, morphology and thermal properties of ethylene-propylene block copolymers.** Polymer, Vol. 32, nº 6. 1991.

TAGER, A. **Physical Chemistry of Polymers**. Ed. MIR Publishers, Revised from the 1968 Russian edition. 1972.

TAUK, S. M. **Biodegradação de Resíduos Orgânicos no Solo**. Revista Brasileira de Geociência: PANORAMA, Vol. 20, p. 299-301. 1990.

TSUJI, H.; SAHA, S. K. **Effects of rapid crystallization on hydrolytic degradation and mechanical properties of poly-L-lactide-co-e-caprolactone**. Reactive & Functional Polymers, Vol. 66, p. 1362–1372. 2006.

VERONELLI, M.; MAURO, M.; BRESADOLA, S. **Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples**. Polymer Degradation and Stability, Vol. 66, p. 349-357. 1999.

VINHAS, G. M.; ALMEIRA, Y. M. B. de; LIMA, M. A. G. A. **Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano**. Química Nova, Vol. 30, nº 7, p. 1584-1588. 2007.

XU, J.; GUO, B. H.; YANG, R.; WU, Q.; CHEN, G. Q.; ZHANG, Z. M. **In situ FTIR study on melting and crystallization of polyhydroxyalkanoates**. Polymer, Vol. 43, p. 6893-6899. 2002.

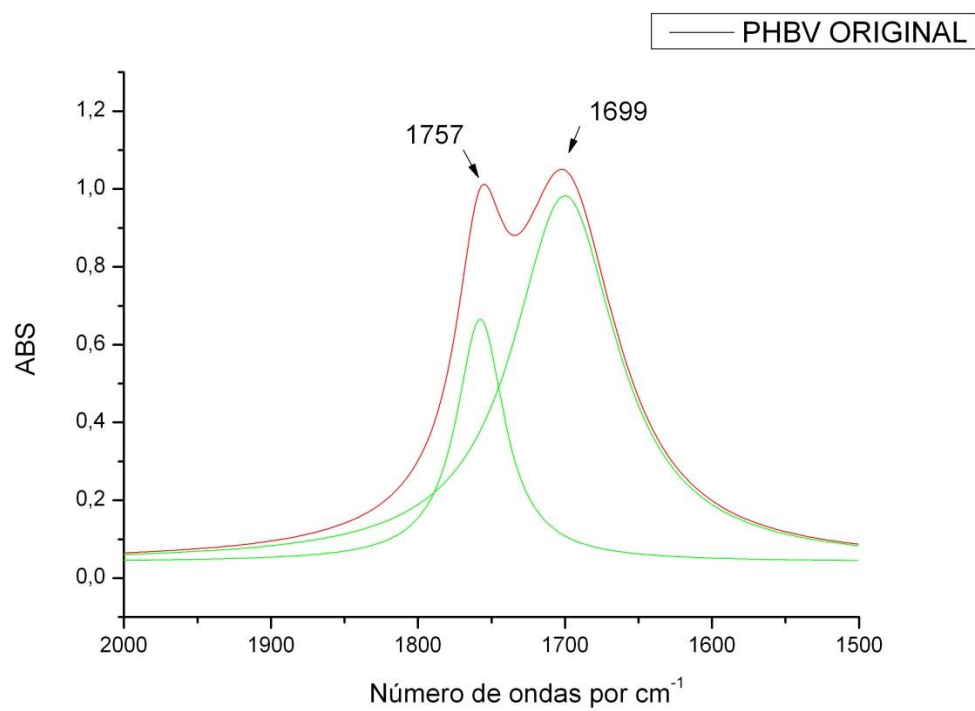
WALDMAN, W. R. **Degradação Térmica e Mecânica de Polipropileno Isotático (PPi), Polietilêno de Baixa Densidade (PEBD) e Blenda 1:1 em Massa de PPi e PEBD**. Dissertação apresentada para obtenção de título de Mestre em Química – UniCamp, Universidade Estadual de Campinas, SP. 1996.

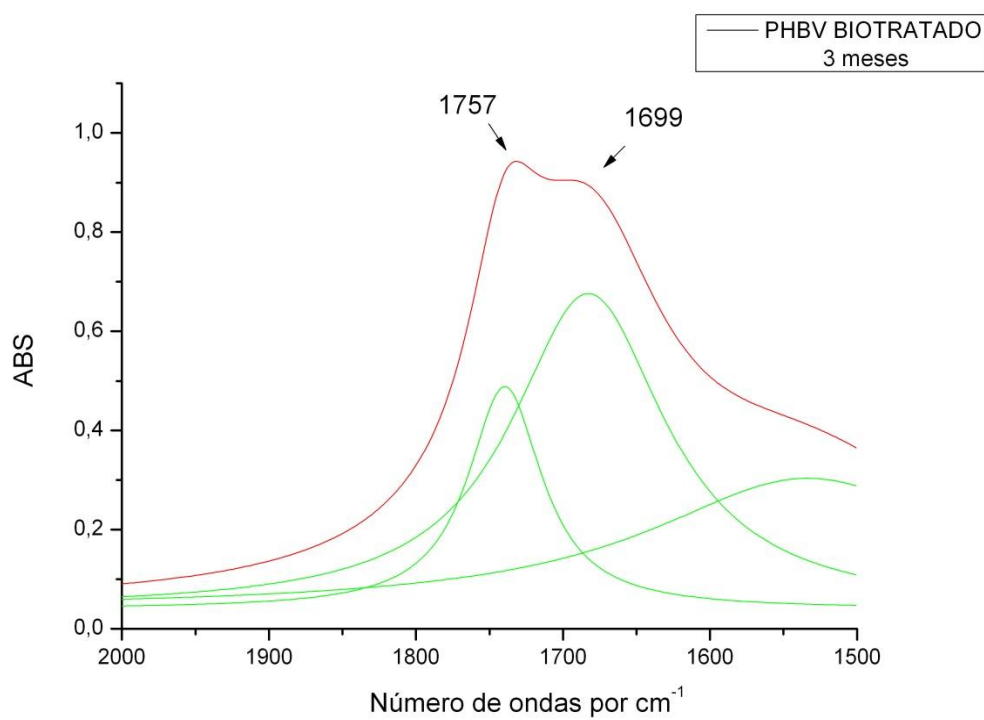
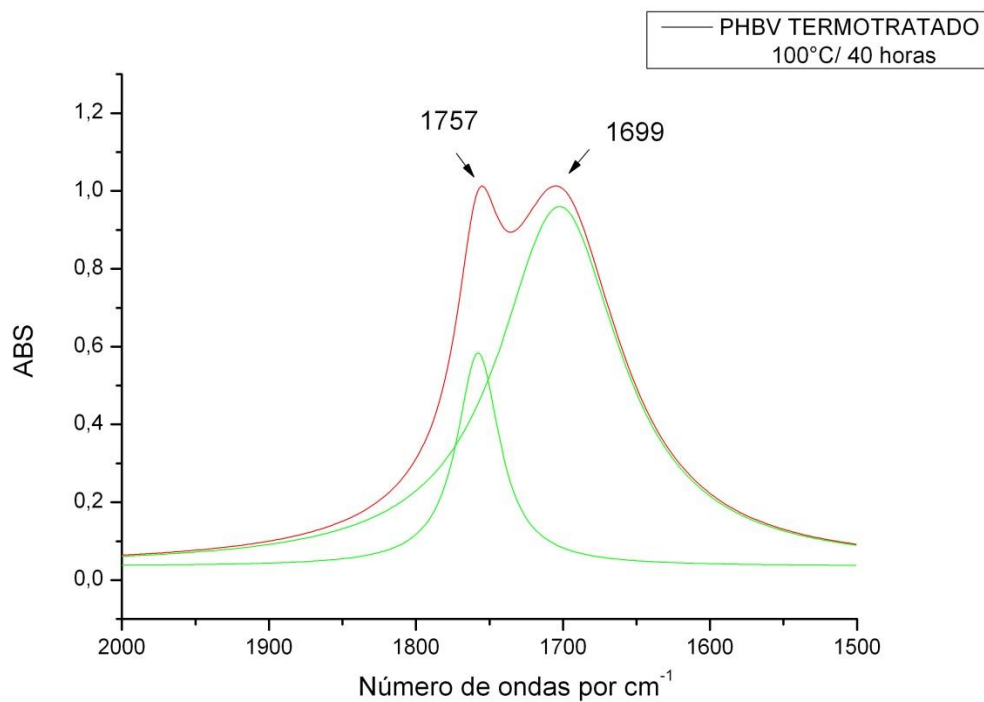
WILHELM, H. M.; FELISBERTI, M. I. **Reactive compatibilization of maleated polypropylene and maleatedpoly(styrene-b-butadiene-b-styrene) blends**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, nº 2, p. 366-371. 2002.

WOOD, C. T.; QUADROS, A. F de.; DALMOLIN, E.; OJEDA, T.; DE ARAÚJO, P. B. **Utilização de um plástico biodegradável pelo isópodo terrestre Armadillidiumvulgare (Latreille) (Crustácea, Oniscidea)**. Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil. 2007.

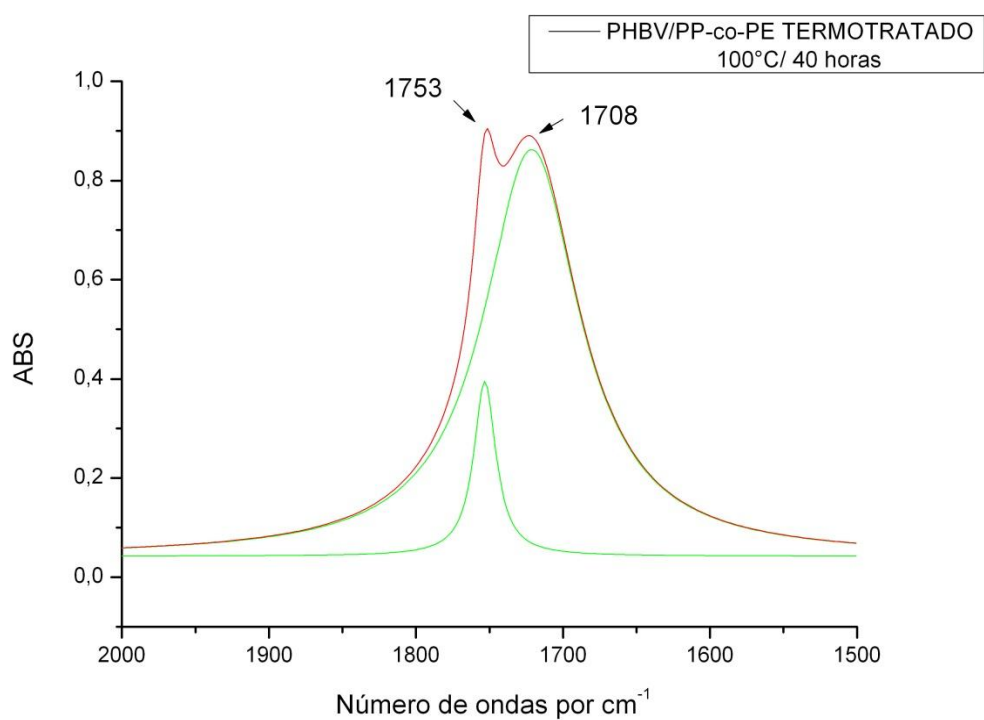
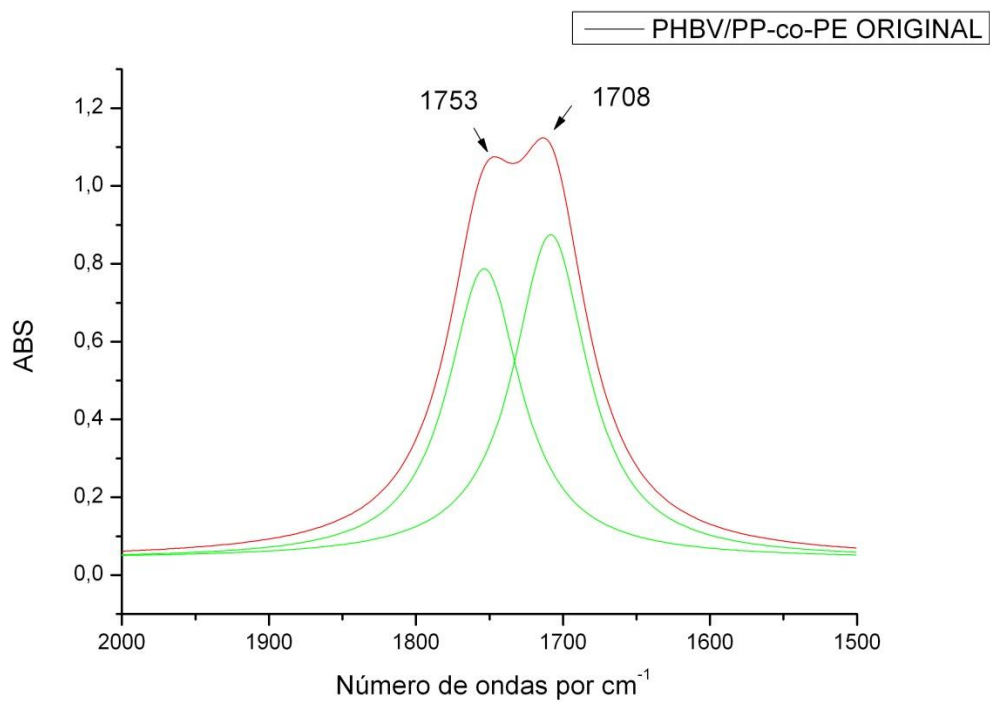
APÊNDICE – Espectros de FTIR com ajuste Lorentziano dos filmes de PHBV e blendas

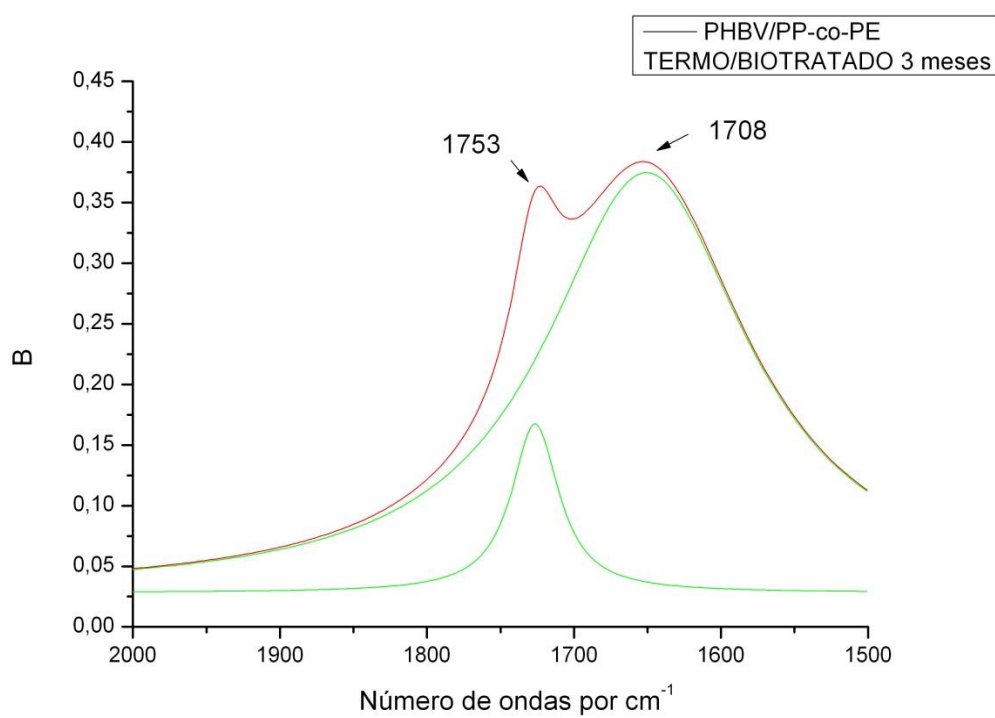
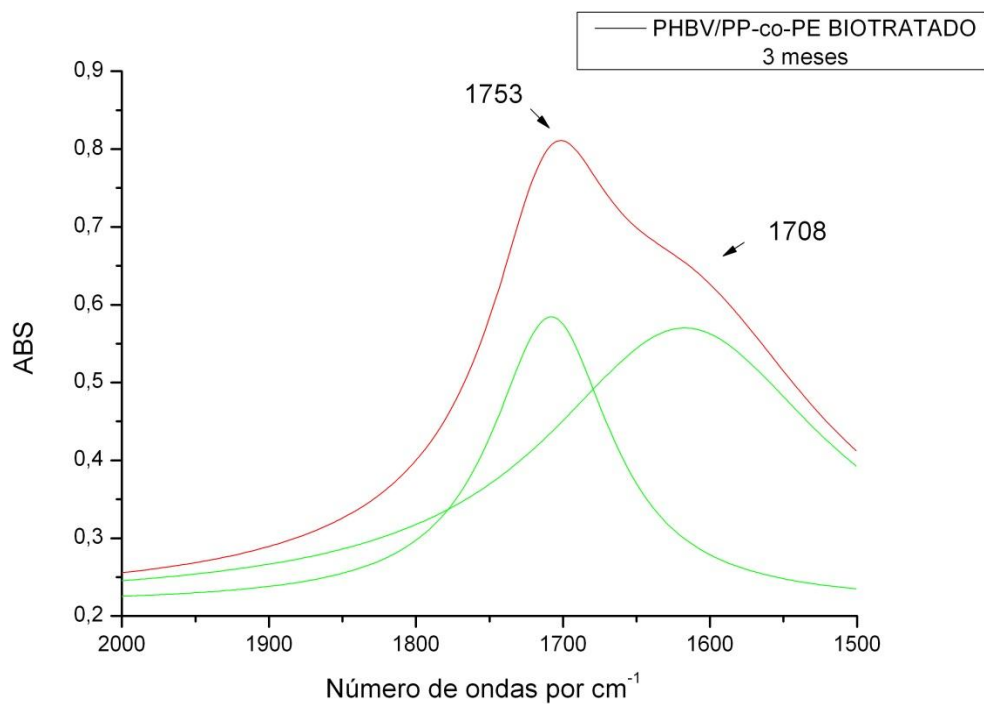
1. PHBV





2. PHBV/PP-co-PE





3. PHBV/PP-co-PE/Aditivo

