

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

BIODEGRADAÇÃO DE FILMES DE POLIPROPILENO (PP),
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-VALERATO) (PHBV) E BLENDA PRÉ
IRRADIADOS COM LUZ UV

Mateus Eugenio Boscaro

Profa. Dra. Sandra Mara Martins Franchetti

Rio Claro (SP)

2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

MATEUS EUGENIO BOSCARO

**BIODEGRADAÇÃO DE FILMES DE POLIPROPILENO (PP),
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-VALERATO) (PHBV) E
BLENDAS PRÉ-IRRADIADOS COM LUZ UV**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus
de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2011

547.87 Boscaro, Mateus Eugenio
B742b Biodegradação de filmes de polipropileno (PP),
poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) e blenda
pré-irradiados com luz UV / Mateus Eugenio Boscaro. - Rio
Claro : [s.n.], 2011
43 f. : il., figs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Sandra Mara Martins Franchetti

1. Polímeros. 2. Fototratamento. I. Título.

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

MATEUS EUGENIO BOSCARO

**BIODEGRADAÇÃO DE FILMES DE POLIPROPILENO (PP),
POLI(HIDROXIBUTIRATO-CO-VALERATO) (PHBV) E
BLENDAS PRÉ-IRRADIADOS COM LUZ UV**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus
de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Sandra Mara Martins Franchetti (orientadora)

Prof. Dr. José Carlos Marconato

Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia

Rio Claro, ____ de _____ de _____.

Assinatura do aluno

assinatura da orientadora

RESUMO

Este trabalho visa investigar a biodegradação de filmes de polímeros e blendas de polipropileno (PP) e poli(hidroxibutirato-valerato) (PHBV), após sua irradiação com luz UV, para facilitar a degradação do PP, que é um polímero de cadeias longas de hidrocarbonetos, de difícil degradação por agentes biológicos presentes no meio ambiente. Este polímero se destaca pelas suas propriedades mecânicas e versatilidade de aplicação na indústria e comércio e o PHBV pela sua rápida biodegradabilidade no meio ambiente. Blendas destes materiais poderiam apresentar um compromisso adequado entre propriedades mecânicas e biodegradabilidade, para executar sua função e após o descarte terem um tempo de vida menor nos lixões e aterros sanitários. Outro aspecto importante deste trabalho é explorar o efeito modulador do PP sobre o PHBV, influenciando no seu tempo de degradação.

Palavras-chave: PP, PHBV, Blenda, Luz UV, Biodegradação

ABSTRACT

This work intends to investigate the biodegradation of the polymers and blend films of polypropylene (PP) and poly(hidroxybutirate-valerate) (PHBV), after UV radiation to facilitate the PP degradation, which is a polymer with long chains difficult to degrade by biological agents present in the environment. This polymer is outstanding by its mechanical properties and versatility of industrial and commercial use and the PHBV by its quick biodegradability in the environment. Blends of these materials could to present a commitment between mechanical properties and biodegradability to execute its function and after the discard to have lesser lifetime in the garbage landfills. Another aspect of this work is the controlling effect of PP on PHBV, influencing its degradation time.

Keywords: PP, PHBV, Blend, UV Radiation, Biodegradation

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	7
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	11
2.1 Materiais.....	11
2.2 Métodos.....	11
2.2.1 Preparo dos filmes.....	11
2.2.2 Irradiação dos filmes.....	12
2.2.3 Biotratamento.....	13
2.2.4 Caracterização do solo.....	14
2.3 Técnicas de análise empregadas.....	15
2.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho – FTIR.....	15
2.3.2 Ângulo de contato.....	15
2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	16
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
3.1 Filmes obtidos.....	17
3.2 Caracterização dos filmes	17
3.3 Características do solo.....	18
3.4 PP.....	18
3.4.1 FTIR.....	18
3.4.2 Ângulo de contato.....	22
3.4.3 MEV.....	23
3.5 PHBV.....	24
3.5.1 FTIR.....	24
3.5.2 Ângulo de contato.....	29
3.5.3 MEV.....	30
3.6 Blenda de PP/PHBV.....	32
3.6.1 FTIR.....	32
3.6.2 Ângulo de contato.....	39
3.6.3 MEV.....	39
4 CONCLUSÃO.....	41
REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Nas ultimas décadas, ambientalistas tem alertado sobre os riscos do acúmulo de lixo plástico nos aterros sanitários, nos oceanos e no solo, e sobre a necessidade do desenvolvimento de métodos mais eficazes de se lidar com esse enorme descarte de materiais sintéticos. Devido a sua enorme versatilidade, durabilidade e baixo custo, os plásticos, ou polímeros, sintéticos como o polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), entre outros, tornaram-se essenciais em nosso cotidiano, substituindo materiais como metais, vidro e madeira e ganhando novos usos a cada dia. Tal popularidade faz com que a demanda, e consequentemente o descarte desses plásticos, estejam sempre aumentando, o que gera muita preocupação por parte da sociedade e da comunidade científica. Estimativas apontam que os resíduos de plásticos sintéticos acumulam-se na meio ambiente numa taxa de 25 milhões de toneladas métricas por ano (OJEDA et al., 2009) e que esses resíduos ocupam de 20 a 30% do volume dos aterros sanitários (ISHIGAKI et al., 2004). Dados como estes, portanto, justificam os estudos e o desenvolvimento de técnicas, como a reciclagem e o uso de polímeros biodegradáveis, que possam reduzir a quantidade e a velocidade com que esses resíduos plásticos se acumulam nos solos, rios, represas e oceanos.

A principal razão de se haver um acúmulo excessivo de polímeros sintéticos no ambiente se deve ao fato desses materiais serem muito resistentes à degradação natural. Alguns desses plásticos permanecem inalterados por mais de cem anos em ambientes naturais, isto é, sua estrutura física e química não é modificada pela ação de micro-organismos, mesmo sob condições favoráveis de temperatura, umidade, luz, oxigênio, nutrientes e minerais (AMASS et al., 1998, LUCAS et al. 2008).

Assim, a obtenção de polímeros biodegradáveis, naturalmente mais suscetíveis a ação microbiológica, e o desenvolvimento de técnicas de pré-tratamento, tais como o uso de luz ultravioleta e calor, que degradem o material ou facilitem o ataque de microorganismos se tornou tema de diversos estudos nos últimos trinta anos. Estes novos polímeros, tais como os polihidroxicanoatos (PHAs), poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e poli(L-ácido láctico) (PLLA), podem ser a alternativa ideal para que os plásticos continuem a ser utilizados comercial e industrialmente, porém de uma forma ambientalmente correta. Para que isto ocorra, no entanto, também é necessário que propriedades encontradas em polímeros sintéticos, como flexibilidade e resistência mecânica, por exemplo, sejam mantidas nos polímeros

biodegradáveis (MUELLER, 2006) e que seu custo de produção não sofra grandes alterações. Por estes motivos, torna-se importante também o estudo de blendas poliméricas. Estas blendas são constituídas pela mistura de dois ou mais polímeros diferentes em proporções variadas, podendo conter, por exemplo, um polímero inerte (sintético) e outro biodegradável.

Entre os polímeros sintéticos e inertes encontra-se o polipropileno (PP), muito aplicado comercial e industrialmente devido à sua versatilidade e baixo custo de produção (SHAH, 2008). O PP é um polímero de alta cristalinidade, temperatura de fusão (Tf) entre 165°C e 175°C e temperatura de transição vítrea (Tg) entre 4°C e 12°C. Sua alta cristalinidade, de 60 a 70%, confere aos materiais de PP grande força mecânica, leveza e resistência (MANRICH, 2005). É difícil sua degradação biológica devido, principalmente, à presença de carbonos terciários que dificultam a ação de enzimas produzidas por microorganismos (BLASS, 1988). Podemos encontrá-lo em brinquedos, embalagens, materiais hospitalares e autopeças.

Semelhante em aspectos físicos e mecânicos ao polipropileno (PP), o poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) é um poliéster termoplástico, pertencente a classe dos polihidroxialcanoatos (PHAs), de alta cristalinidade, temperatura de fusão próxima de 180° e temperatura de transição vítrea (Tg) de aproximadamente 5°C (BECKER, 2002). O PHBV é um polímero natural e biodegradável produzido por bactérias em um processo de fermentação.

A partir destes dois polímeros é possível produzir a blendas de PP/PHBV em diversas proporções. Esta blenda polimérica é uma mistura que pode conjugar propriedades de ambos os polímeros gerando um novo material com características desejadas, como menor resistência ao ataque de micro-organismos na matriz polimérica e custos menores na produção de polímeros biodegradáveis (SAVENKOVA et al., 2000).

Como já citado, a degradação de um polímero, sintético ou natural, depende de uma combinação de fatores ambientais. Assim, além de estudarmos a degradação biológica, que é, a princípio, o objetivo primário das pesquisas com polímeros naturais biodegradáveis, também podemos estudar os fatores abióticos envolvidos na degradação de tais materiais. Dos muitos processos não biológicos que poderiam afetar a estrutura química de um polímero destaca-se, entre outros, a ação da irradiação de luz ultravioleta (UV). Em alguns casos este efeito pode ser utilizado como um pré-tratamento em polímeros que serão posteriormente

submetidos a formas de degradação biológica (BONHOMME et al., 2003; WANG et al., 2004).

De acordo com teorias aceitas até o momento, baseadas em estudos realizados com polímeros sintéticos, como o polipropileno (PP), polietileno (PE) e poliestireno (PS), a radiação ultravioleta absorvida (em geral com comprimento de onda λ variando de 250 a 400nm) causa nestes plásticos a cisão ou reticulação de cadeias poliméricas quando estes são irradiados sob vácuo ou atmosfera inerte. Em uma atmosfera que contém oxigênio, por outro lado, ocorre, além dos processos citados acima, a formação de radicais e grupos funcionais oxigenados (carbonilas), num processo conhecido como foto-oxidação. Além disso, é possível observar algumas mudanças nas propriedades físicas como descoloração, perda de resistência mecânica e fissuras dos polímeros fototratados (FECHINE et al., 2006).

Em relação aos polímeros biodegradáveis, em especial ao poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), são poucos os estudos que abordam os efeitos e as reações químicas induzidos pela irradiação de luz ultravioleta (UV). Um deles, mostrou que amostras de PHB irradiadas por 3, 6, 9, 12 semanas, sofrem reações de cisão e de reticulação, sendo as primeiras predominantes (SADI et al., 2010).

A degradabilidade de materiais poliméricos está relacionada à estrutura do material (suas propriedades físico-química e mecânicas), à especificidade da população microbiana e à condições ambientais apropriadas ao crescimento microbiano (GU, 2003). A biodegradação é um processo de transformação do material pela ação de micro-organismos, sob determinadas condições, caracterizada pela perda de integridade do material e de massa molar (KRZAN *et al.*, 2006). Alguns gêneros fúngicos e bacterianos são comumente citados como promissores, no processo de biodegradação de materiais como: *Aspergillus* (fluoropolímeros e couro artificial); associações de *Aspergillus*, *Penicillium* e *Pseudomonas* (poliamidas); *Aspergillus*, *Penicillium*, *Pseudomonas* e *Corynebacterium* (poli-imidas); *Fusarium*, *Pseudomonas* e *Arthrobacter* (borrachas); *Aspergillus*, *Fusarium* e *Scopulariopsis* (silicones); e *Aspergillus* e *Penicillium* (poliésteres) (KURAKOV et al. 2008). No caso de polímeros é mais comum ocorrer a biodeterioração, que envolve interações interfaciais mais complexas do material com o micro-organismo e seu material de excreção (biofilme): colonização e adesão microbiana (FLEMMING, 1998). A formação de biofilmes é um pré-requisito para a deterioração dos materiais. Este tipo de interação matéria orgânica/superfície polimérica provoca um efeito biofísico na matriz polimérica, pelo qual o crescimento celular causa danos

ao polímero. Somados a este efeito, podem ocorrer o efeito bioquímico (na qual as substâncias produzidas pelos micro-organismos agem sobre o polímero) e o efeito enzimático (no qual as enzimas agem sobre as cadeias do polímero, provocando quebras oxidativas na matriz polimérica) (MADDEVER & CHAPMAN, 1987). Estudos de biodegradação de filmes de PHBV/PP mostraram que estes apresentam sua superfície deteriorada e a degradação (quebras de cadeias) ocorreu preferencialmente na fase de PHBV e /ou na interfase dos dois polímeros (GONÇALVES et al., 2009). Além disso, concluiu-se neste trabalho que a blenda sofreu deterioração em menor extensão que o PHBV, mostrando que o PP serve como controlador da biodeterioração do PHBV, que ocorre muito rapidamente quando está isolado. Resultados de biodegradação de filmes de PP/PCL mostraram que o PP tem efeito modulador (controlador) na velocidade de biodegradação do PCL, que isoladamente degrada mais rapidamente, em solo (CAMPOS et al, 2010).

O objetivo deste trabalho é avaliar a ação isolada e conjunta da radiação ultravioleta (UV) e de micro-organismos do solo em filmes finos de polipropileno (PP), poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) e blenda de PP/PHBV, na proporção 1:1, através de de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

- Poli(hidroxibutirato-co-valerato) – PHB-V, da PHB do Brasil, com 6,2 % de HV e Mw de 650.000 g/mol.
- Polipropileno – PP, da Suzano Petroquímica S. A. (homopolímero PPTS 6100) com Mw de 145.000 g/mol.
- Prensa com aquecimento e controle de temperatura – SOLAB EQUIPAMENTOS, Piracicaba-SP, para o preparo dos filmes por fusão.
- Câmara de fotodegradação com exaustão e ventilação.
- Lâmpada de Mercúrio de 400W colocada 30cm distante dos filmes.
- Espectrômetro digital – para medida do espectro de emissão da lâmpada de mercúrio de 400 W – modelo HR 4000, marca Ocean Optics, cedido pelo Depto. de Física - IGCE, UNESP, Rio Claro, SP.
- Garrafas PET adaptadas
- Solo de jardim do campus de Rio Claro – rico em húmus.

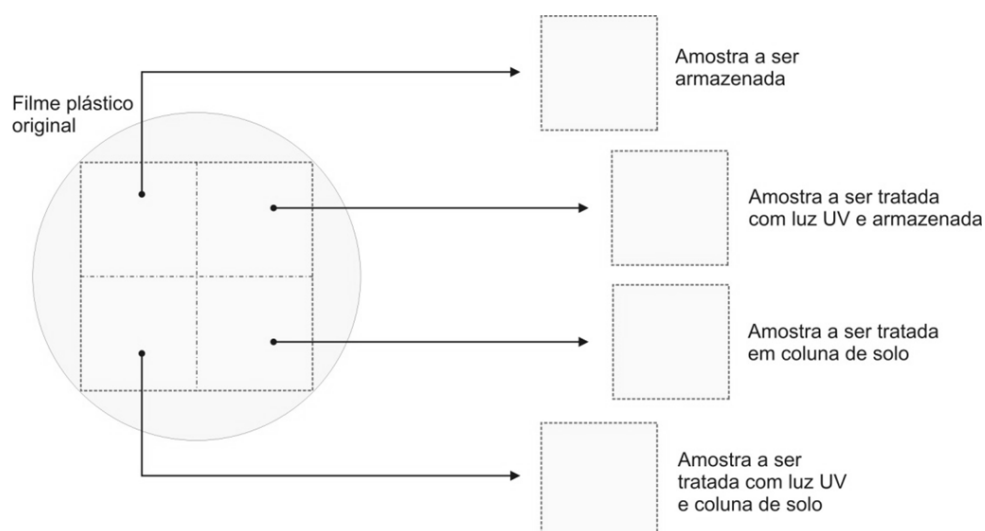
2.2 Métodos

2.2.1 Preparo dos filmes

Os filmes de PP e PHBV foram preparados aquecendo-se 0,2 g do polímero a 180 °C na prensa com controle de temperatura sob pressão de 1,5 MPa para o PP e 1MPa para o PHBV, ambos por 2,5 minutos (GONÇALVES et al, 2009). As blendas de PP/PHBV 1:1, foram obtidas pesando-se 0,1 g de cada polímero e misturando-os manualmente, sendo depois aquecidos a 180°C sob pressão de 1,5 MPa por 3 minutos. Todos os filmes foram prensados entre folhas de papel alumínio comum , por não apresentarem aderência dos polímeros. Após

saírem da prensa os filmes foram resfriados à temperatura de 25-26 °C, em ambiente climatizado, durante 40 minutos.

Estes filmes foram produzidos em triplicata e após o seu preparo foram cortados em quatro partes iguais, das quais uma parte foi guardada como amostra original, uma parte foi utilizada para o foto tratamento, uma foi utilizada para o bio-tratamento e outra para o foto-bio-tratamento (Esquema 1)



Esquema 1: Amostras de filmes recortadas para os tratamentos

2.2.2 Irradiação dos Filmes

Os filmes de PP, PHBV e as blendas já recortados foram irradiados com luz ultravioleta durante 20h. Os comprimentos de onda específicos produzidos por essa lâmpada podem ser vistos no gráfico da Figura 1, obtido por um espectrômetro digital, mostrando picos no UV, sendo o mais intenso a 369 nm e no Visível, sendo os mais intensos na faixa de 550 a 580 nm.

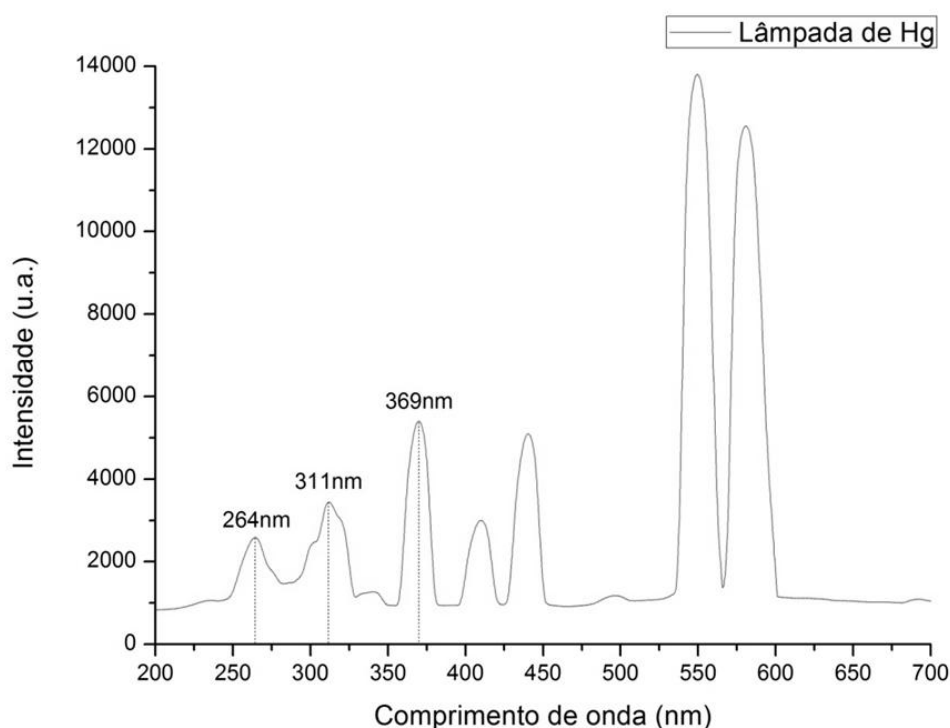


Figura 1: Espectro da lâmpada de mercúrio UV-Visível

Durante o período de irradiação foi tomado o cuidado de se manter os filmes e o equipamento para o fototratamento sempre bem ventilados e a temperaturas de cerca 28 a 30°C para que os filmes não sofressem degradação térmica.

Após a irradiação, os filmes foram armazenados em dessecador à vácuo durante 3 dias e submetidos às medidas de FTIR e ângulo de contato.

2.2.3 Biotratamento

Os filmes originais e fototratados foram enterrados numa coluna de 20 cm de solo, preparado previamente: limpeza das folhas e peneiração com malha de 2,0 mm. A amostra do filme foi colocada, no meio após colocar 10 cm de solo, cobrindo a mesma com mais 10 cm de solo. As colunas de solo (esquema 2) foram preparadas com garrafas PET, transparentes e furadas para o arejamento. Foram umidecidas constantemente com água, colocada no recipiente inferior da coluna, para subir por capilaridade. Estas amostras foram incubadas por 180 dias (segundo a norma D 6400-04, 2004). Os filmes foram monitorados a cada 15 dias,

isto é, sendo retirados, lavados com bastante água e secos, cuidadosamente entre papéis de filtro e em dessecador à vácuo por 2 dias.



Esquema 2: Coluna de solo

2.2.4 Caracterização do solo

O solo foi caracterizado no início do processo de biotratamento e depois de 90 e 180 dias quanto ao seu pH, umidade e teor de matéria orgânica. Todas as análises foram feitas em duplicatas. As técnicas utilizadas foram as seguintes:

a) Determinação do pH (EMBRAPA, 1979)

A 10,0g de solo triturado e passado por peneira de malha de 250µm de diâmetro adicionou-se 25,0mL de solução de CaCl_2 a 0,01M. Após agitação magnética por 30 minutos e, em seguida, descanso de 30 minutos, mediu-se o pH da suspensão.

b) Determinação da umidade a 100-110°C (EMBRAPA, 1979)

Mediu-se uma massa de 5,0g de solo *in natura* em um cadinho de porcelana tarado, deixando-o em estufa a 105°C por 24h. Esfriou-se em dessecador. A porcentagem de umidade foi calculada pela fórmula:

$$\%U = 100 (m - m_s) / m$$

em que: %U=umidade do solo, m=massa do solo ao natural, m_s =massa do solo seco a 105°C.

c) Teor de matéria orgânica (PEREIRA et al., 2006)

O teor de matéria orgânica da amostra foi determinado por calcinação em mufla a 550°C por 4 horas. Mediu-se 2,0g de solo triturado e peneirado em malha de 250µm para homogeneização das partículas. Este procedimento queima o material orgânico, restando o inorgânico, e por diferença calcula-se o teor de matéria orgânica, usando-se a fórmula:

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

em que: %MO=porcentagem de matéria orgânica do solo, m_s =massa inicial, m_q =massa do solo após ser submetido à combustão.

2.3 Técnicas de Análises Empregadas

2.3.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho – FTIR

Os filmes, originais, fototratados e foto-biotratados foram analisados por FTIR, num espectrômetro IR com transformada de Fourier (Prestige 21 - Shimadzu), com resolução de 4 cm^{-1} .

2.3.2 Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato dos filmes foram realizadas pela deposição de uma gota (de aproximadamente 10µL) sobre a superfície de cada filme em um plano horizontal. Através da montagem (Figura 2), foram obtidas as dimensões da projeção plana da gota (altura e largura), as quais foram utilizadas para calcular o ângulo de contato (por aproximação esférica). Foram utilizadas fórmulas programadas, num arquivo, para fornecer imediatamente o ângulo, dados a altura média e largura média de uma gota (método da aproximação esférica, ainda não publicado).

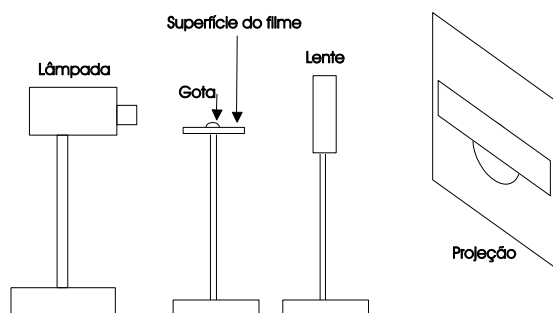


Figura 2: montagem esquemática do equipamento de ângulo de contato

2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As micrografias eletrônicas dos filmes de PP, PHBV e blendas PP/PHBV 1:1 originais, fototratados e biotratados foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de pressão variável MEV LEO 435 VP, à 20KV (ESALQ-USP-Piracicaba). Os filmes originais, fototratados e biotratados foram recortados e afixados em suportes (stubs) e em seguida metalizados com ouro sob alto vácuo utilizando o Metalizador Baltec MED 010 com cabeçote para sputter.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Filmes obtidos

Os filmes de PP são translúcidos e flexíveis. Os filmes de PHBV são mais opacos e apresentam uma coloração levemente amarelada e são menos flexíveis que os filmes de PP. Os filmes da blenda PP/PHBV 1:1 exibem linhas radiais de maior ou menor opacidade, indicando a imiscibilidade dos polímeros, e possuem boa flexibilidade. Todos os filmes apresentaram superfície lisa e regular e espessura média de 60 μ m (medida com micrômetro Mitutoyo nº7301).

3.2 Caracterização dos filmes

Antes e após a irradiação dos filmes com luz ultravioleta e o tratamento em coluna de solo, os filmes foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) teve como objetivo identificar alterações estruturais nas amostras estudadas. Estes resultados foram obtidos pela identificação das bandas do espectro e pela análise das alterações, como o surgimento, desaparecimento e deslocamento de bandas, ocasionados pelo tratamento com luz ultravioleta (UV) e pelo biotratamento das amostras. Os números de onda das bandas principais de absorbância estão destacados nos espectros.

Variações na hidrofobicidade/hidrofilicidade da superfície do polímero foram avaliadas pelas medidas de ângulo de contato. Mudanças na forma como a gota de água se espalha sobre o polímero estão relacionadas às forças intermoleculares, diretamente relacionadas à estrutura química da superfície do polímero.

As micrografias eletrônicas puderam revelar as alterações morfológicas superficiais sofridas pelos filmes poliméricos, após o tratamento com luz ultravioleta e o biotratamento.

Quanto aos filmes fototratados foi possível observar, principalmente nos filmes de PHBV, o surgimento de algumas fissuras e trincas, mas não foi possível constatar mudanças na coloração ou nas propriedades mecânicas das amostras (não foram medidas).

Foi possível observar grande deterioração nos filmes de PHBV após apenas 15 dias em coluna de solo, tanto nos que receberam quanto nos que não receberam o pré-tratamento com luz ultravioleta. As amostras de PP não apresentaram alterações significativas quanto à massa ou estado dos filmes após o biotratamento. As blendas de PP/PHBV apresentaram mudanças de coloração e o surgimento de trincas e brechas, além de fragmentação.

3.3 Características do solo

O solo onde ocorreu o processo de tratamento microbiológico dos filmes plásticos foi caracterizado segundo sua umidade, pH e teor de matéria orgânica. Tais fatores estão diretamente relacionados à existência e sobrevivência dos microorganismos no solo, além de influenciarem nas mutações ocorridas nos filmes.

Quanto ao pH do solo, originalmente este foi medido em 6,0. Depois de 90 dias de biotratamento o valor medido foi de 5,8 e ao fim dos 180 dias obtivemos um pH de 5,2. Portanto, houve uma leve acidificação do meio durante os 180 dias de experimento, o que é propício ao desenvolvimento dos fungos.

O teor de matéria orgânica original do solo era de 57%. Após 90 dias o teor de matéria orgânica se encontrava em 53% e após 180 o valor medido foi de 48%, portanto ainda rico em matéria orgânica.

A umidade original do solo foi medida em 42%. Durante os 180 dias de experimento o solo foi umedecido uma vez por semana de tal forma a manter, em média, a umidade do solo original.

3.4 PP

3.4.1 FTIR

A Figura 3 mostra os espectros dos filmes: original (não exposto à luz) e fototratado, com as bandas marcadas. As bandas analisadas nos filmes de polipropileno (PP) se encontram na faixa espectral de 1750 e 500 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados em relação à banda de padrão interno, 1458 cm^{-1} , relativa à vibração de grupos CH_3 , escolhida por não sofrer alterações após o tratamento.

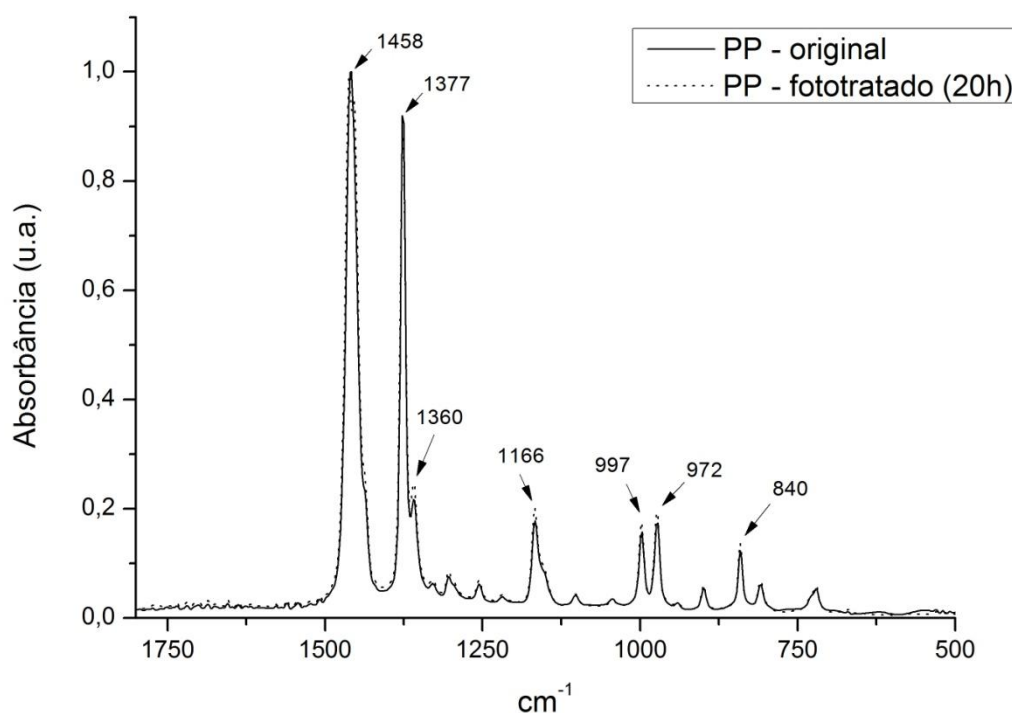


Figura 3: Espectro de FTIR do filme de PP original e fototratado por 20h

Analisando-se os espectros de FTIR apresentados acima para o PP e comparando-os a dados obtidos na literatura (KOENIG, 1999) foi possível construir a Tabela 1, de atribuições:

Tabela 1: Atribuições das bandas de FTIR para o filme de PP

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
840	C – C estiramento (*) (#) CH ₂ / CH ₃ rocking
972	C – C estiramento (a) CH ₂ / CH ₃ rocking
997	C – C estiramento (*) CH ₂ / CH ₃ rocking
1360	C – H (c)
1377	C - H deformação angular simétrica (a)
1458	CH ₃ deformação angular assimétrica (a)

(*) fase α cristalina; (#) mesofase; (c) fase cristalina; (a) fase amorfa (Parthasarthy et al., 2002)

É possível notar em toda esta região do espectro que a irradiação de luz UV por 20 horas não foi capaz de gerar alterações significativas na cadeia polimérica do polipropileno. Não há surgimento ou aparecimento de qualquer banda, nem alterações na intensidade ou posição dessas bandas. A ausência de bandas referentes a grupos oxigenados indicam que o PP é resistente à oxidação, quando exposto a este período de irradiação (20 h), nas condições descritas.

A Figura 4 mostra o espectro do filme original (não exposto à luz UV) e dois espectros referentes ao filme biotratado após 90 e 180 dias em coluna de solo, com as bandas marcadas e na faixa espectral de 1800 e 600 cm^{-1} .

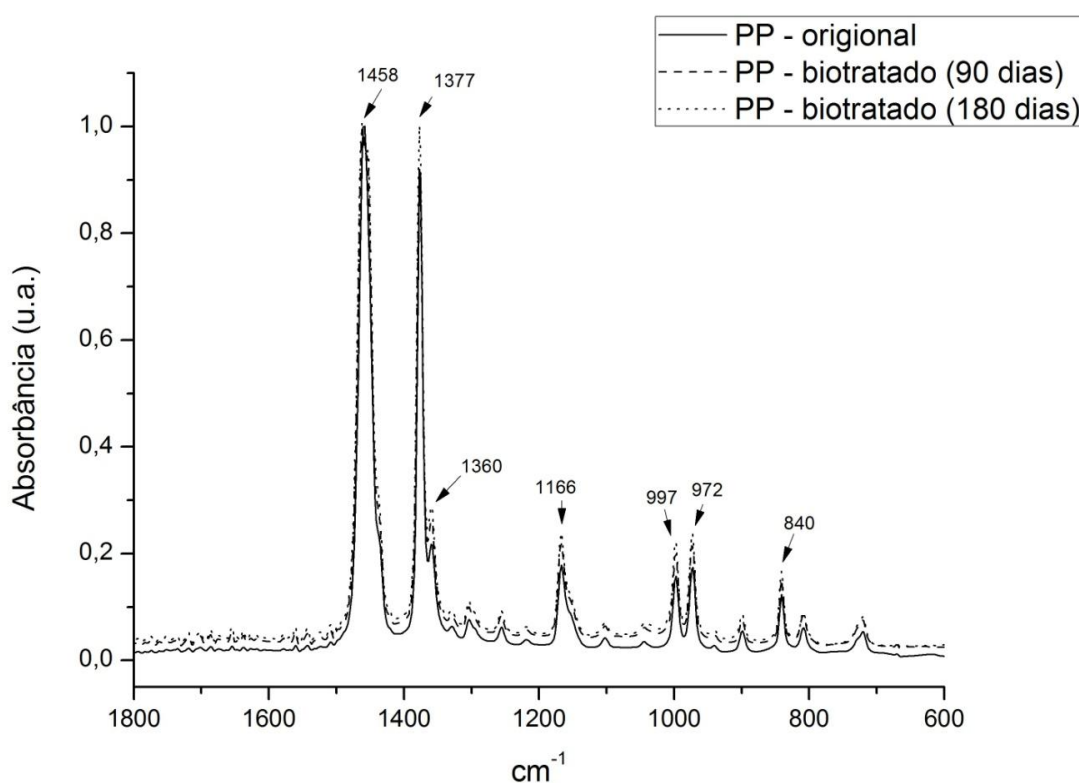


Figura 4: Espectro de FTIR do filme de PP original e biototratados por 90 e 180 dias

É possível notar em toda esta região do espectro que o tratamento microbiológico, em coluna de solo, não foi capaz de gerar alterações significativas na cadeia polimérica do polipropileno ao longo dos 180 dias de tratamento. Não há surgimento ou aparecimento de qualquer banda, nem alterações na intensidade ou posição dessas bandas. Isto era de se esperar considerando a hidrofobicidade da cadeia de PP.

A Figura 5 apresenta os espectros de FTIR dos filmes de PP que foram irradiados com luz ultravioleta UV antes e após o biotratamento por noventa e cento e oitenta dias, com as bandas marcadas e na faixa espectral de 1800 e 600 cm^{-1} .

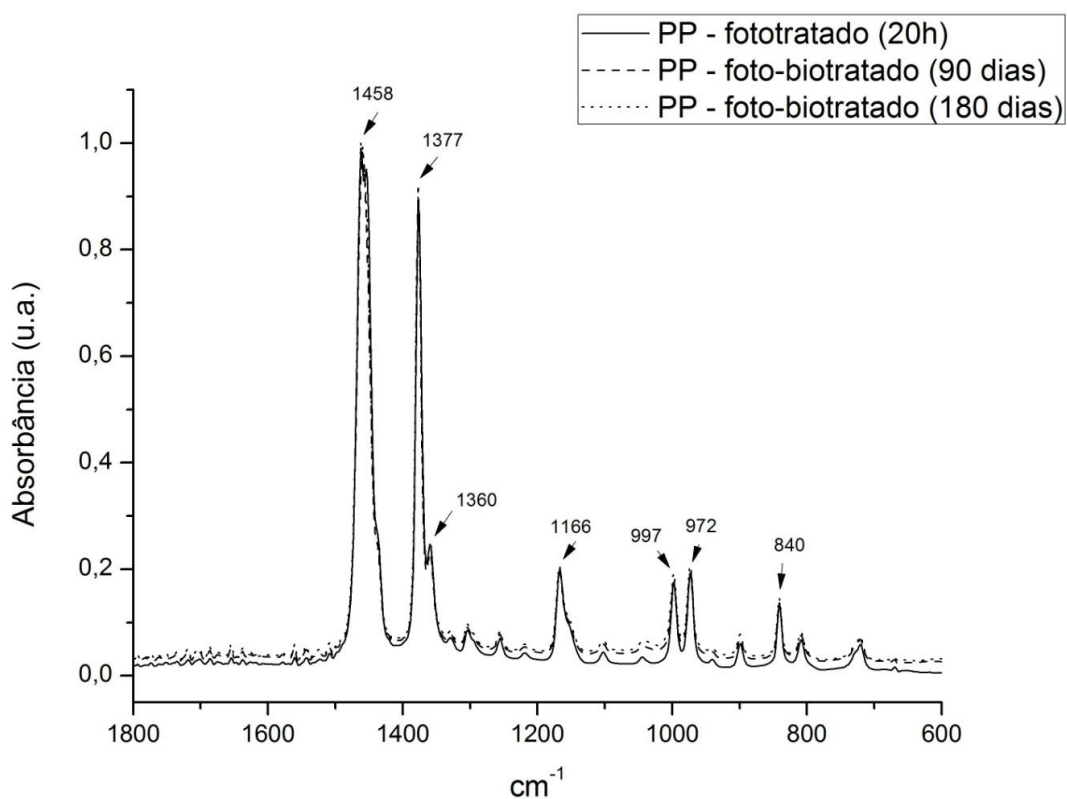


Figura 5: Espectro de FTIR dos filmes de PP: original e foto-biotratados por 90 e 180 dias

Nota-se mais uma vez, em toda esta região do espectro, que a irradiação de luz UV por 20 horas não foi capaz de gerar alterações significativas na cadeia polimérica do polipropileno quando utilizada em conjunto com o método de biotratamento. Não há surgimento ou aparecimento de qualquer banda, nem alterações na intensidade ou posição dessas bandas. Também estão ausentes as bandas referentes a grupos oxigenados, indicando que o PP é resistente à oxidação quando irradiado pelo período de 20 h.

A Figura 6 faz um comparativo dos espectros de FTIR dos filmes biotratados e foto-biotratados de PP ao fim dos 180 dias em coluna de solo.

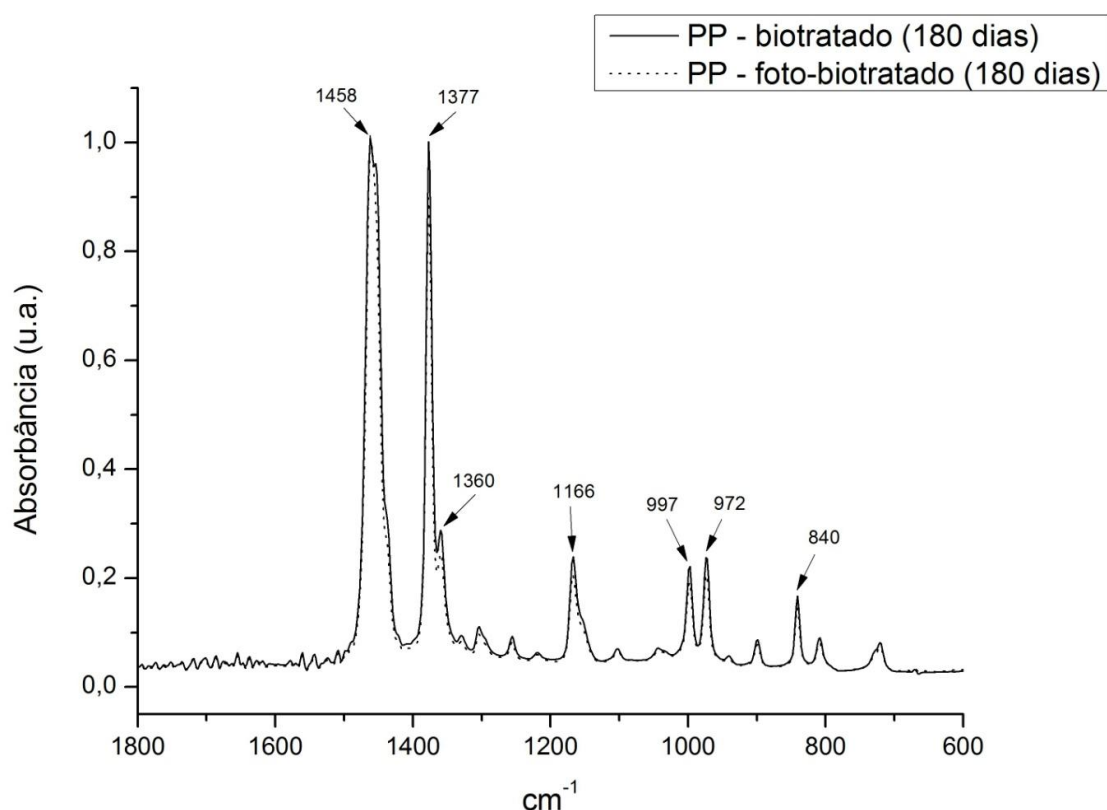


Figura 6: Espectro de FTIR dos filmes de PP: fototratado e foto-biototratado por 180 dias

Mais uma vez notamos a completa correspondência entre as bandas apresentadas pelo filme biotratado em coluna de solo e pelo filme foto-biotratado. Isto nos indica que a irradiação pelo período de 20 horas foi incapaz de gerar alterações químicas que influenciassem na biodegradação em solo dos filmes de polipropileno PP.

3.4.2 Ângulo de contato

É possível observar na Tabela 2, uma diminuição do ângulo de contato na amostra fototratada de aproximadamente 14%. Tal mudança significativa nos permite concluir que a irradiação de luz UV por 20h diminui a hidrofobicidade superficial do PP, que pode sugerir entrada de oxigênio nas cadeias da superfície do filme, apesar de não haver comprovação pelo FTIR, que no caso é de transmissão (medindo o “bulk” da matriz polimérica) e não de refletância, que mediria a superfície do filme.

Tabela 2: Resultados das medidas de ângulo de contato dos filmes de PP

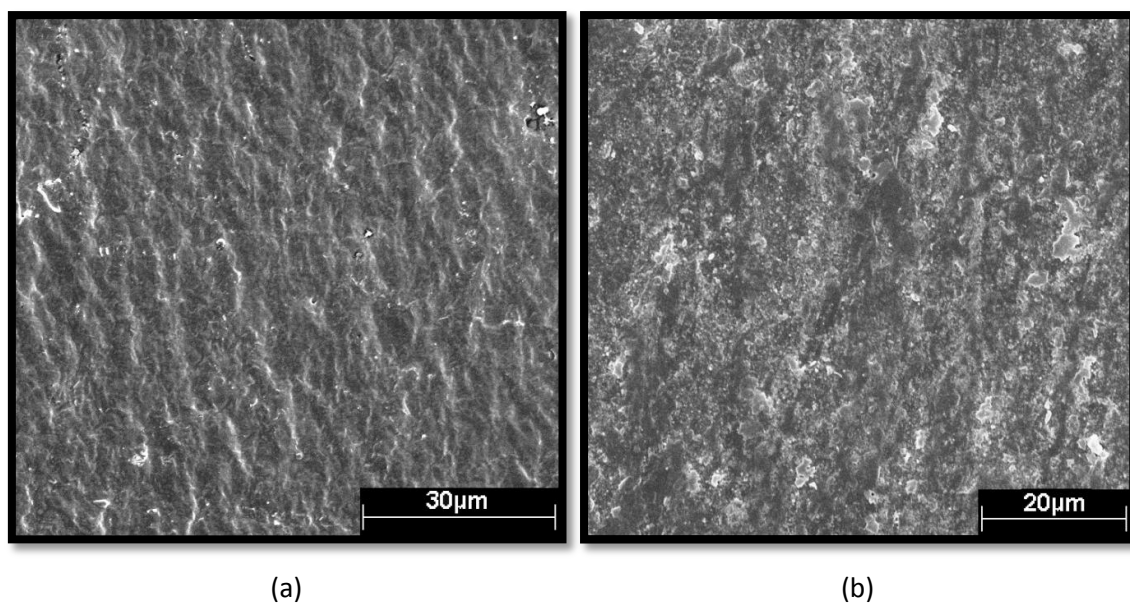
Amostra	Ângulo de Contato (°)	Desvio (°)
PP original	82,2	1,8
PP fototratado	70,8	2,3
PP biotratado	64,6	1,7
PP foto-biotratado	58,8	2,4

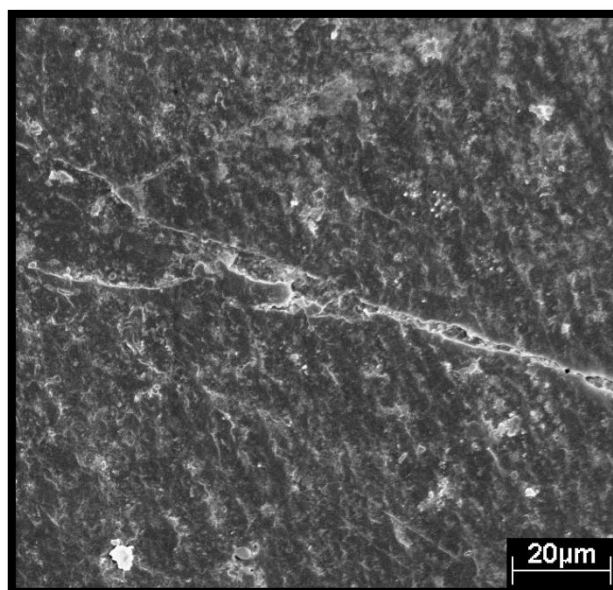
Após o biotratamento os filmes se mostraram ainda mais hidrofílicos. Isto talvez se deva à deposição e adesão de material microbiano (biofilme) sobre o PP através de interações hidrofóbicas. A variação medida entre o filme original e o biotratado de PP foi de 21% e do filme fototratado para o foto-biotratado foi de 17%.

Existem evidências, na literatura, de que a superfície do PP pode ser colonizada por determinados micro-organismos, tais como *Pseudomonas* e *Vibrio sp* (CACCIARI et al, 1993; ARKATKAR et al, 2009).

3.4.3 MEV

As alterações físicas superficiais dos filmes de PP foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A figura 7 apresenta algumas das micrografias obtidas.





(c)

Figura 7: MEV dos filmes de PP: (a) original; (b) biotratado (180 dias); (c) foto-biotratado (180 dias)

Comparando-se as Figuras 7-a e 7-b descobrimos poucas alterações morfológicas causadas pelo biotratamento ao filme de PP. Na Figura 7-c, de um filme foto-biotratado de PP, observamos em sua superfície uma fissura. Isto indica que a ação conjunta da luz UV e micro-organismos propiciaram um início de biodeterioração da superfície do filme de PP.

3.5 PHBV

3.5.1 FTIR

A Figura 8 apresenta os espectros de FTIR dos filmes de PHBV antes e após o fototratamento. A faixa do espectro entre 1800 e 900 cm^{-1} apresenta as principais alterações das amostras fototratadas. Os espectros foram normalizados em relação à banda de padrão interno, 1380 cm^{-1} , relativa à vibração de grupos CH_3 , escolhida por não sofrer alteração após o fototratamento.

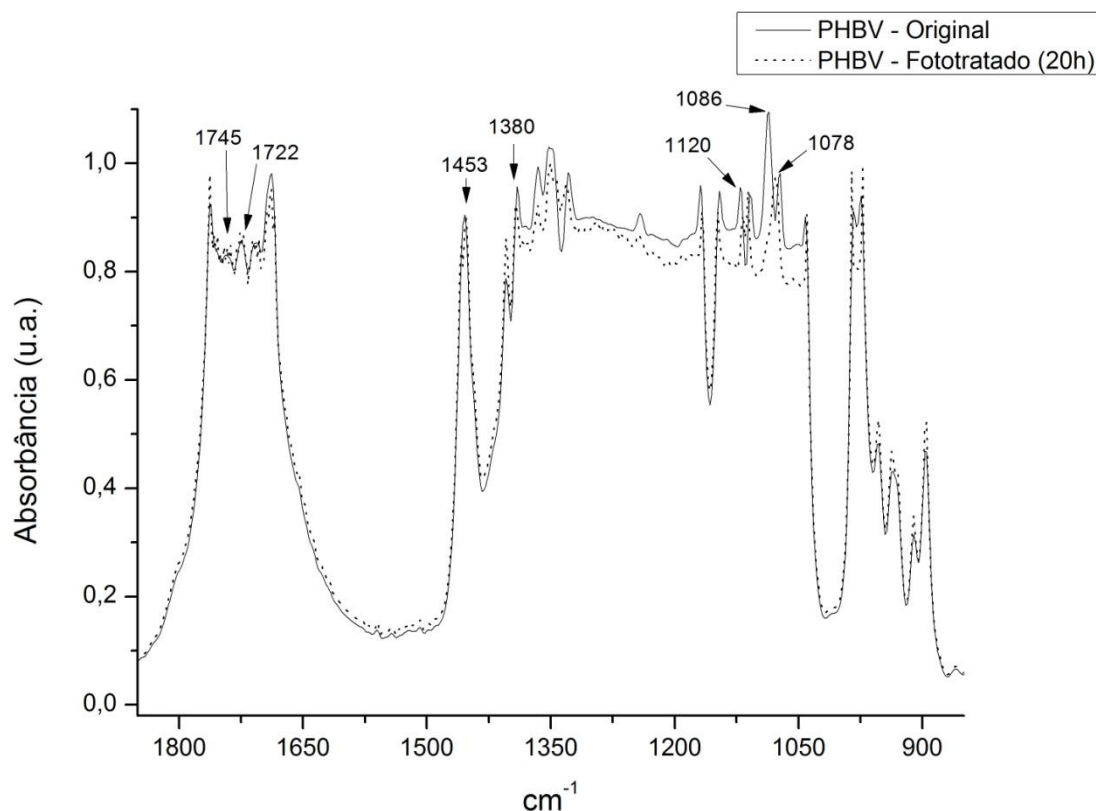


Figura 8: Espectro de FTIR para filme de PHBV original e fototratado

Analisando-se os espectros de FTIR, apresentados acima para PHBV e comparando-os a dados da literatura (XU ET AL., 2002; VOGELSANGER ET AL., 2003; LI ET AL., 2003) foi possível construir a Tabela 3, de atribuições:

Tabela 3: Atribuições das bandas de FTIR para o filme de PHBV

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
973	C – C
983	C – C
1093	C – O estiramento éster
1105	C – O estiramento éster
1182	C – O – C estiramento (a)
1245	C – O – C estiramento
1352	CH deformação + CH ₃ deformação simétrica
1390	CH ₃ deformação simétrica (c)
1453	CH ₃ deformação assimétrica
1722	C = O estiramento (c)
1745	C = O estiramento (a)

(c) fase cristalina; (a) fase amorfa - Xu et al.(2002); Vogelsanger et al. (2003); Li et al. (2003)

Podemos observar primeiramente a região entre 1800 e 1600 cm^{-1} , onde se encontram as vibrações de estiramento referentes ao grupo carbonila (C=O). As bandas de 1745 e 1722 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo C=O nas fases amorfa e cristalina, respectivamente, porém não foi possível encontrar alterações significativas na absorbância dos filmes fototratados. Entre 1100 e 1060 cm^{-1} existiam originalmente duas bandas, em 1086 e 1072 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de grupos C-O-C, enquanto no filme fototratado foi observada apenas uma banda em 1078 cm^{-1} . A banda de 1086 cm^{-1} aparentemente é suprimida com o fototratamento e a banda a 1078 cm^{-1} no filme fototratado parece ser um deslocamento da banda a 1072 cm^{-1} , presente no filme original. Esta mudança pode indicar uma alteração da cadeia, próxima ao grupo éster.

A Figura 9 apresenta os espectros de FTIR dos filmes de PHBV antes e após o biotratamento por 15 dias, com as bandas marcadas e na faixa espectral de 1900 e 900 cm^{-1} .

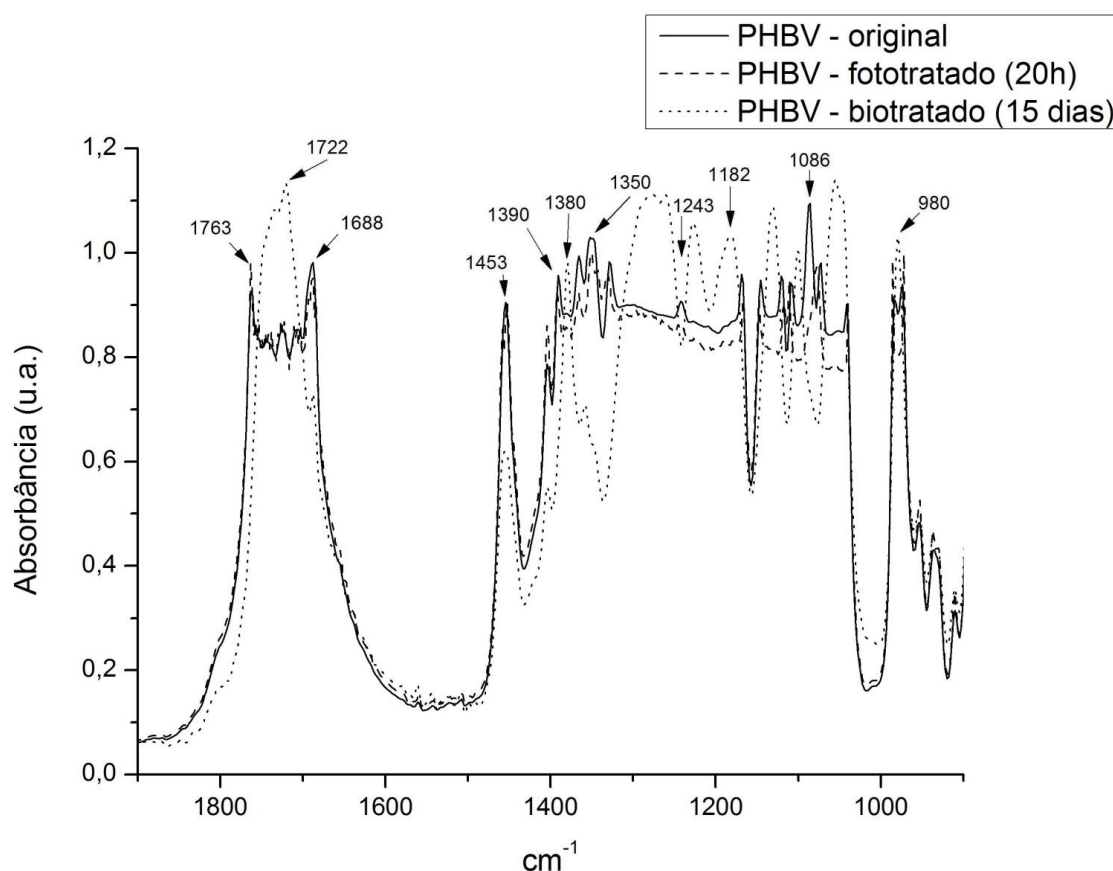


Figura 9: Espectro de FTIR dos filmes de PHBV: original, fototratado e biotratado

Podemos observar na Figura 9, primeiramente, a região entre 1800 e 1600 cm^{-1} , onde se encontram as vibrações de estiramento referentes ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$). As bandas de 1745 e 1722 cm^{-1} correspondem ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ nas fases amorfa e cristalina, respectivamente, e foi possível observar alterações na absorbância dos filmes biotratados quanto à banda em 1722 cm^{-1} . Foi possível observar também um ligeiro deslocamento da banda em 1390 cm^{-1} para 1380 cm^{-1} . A banda de 1350 cm^{-1} desapareceu, indicando que cadeias carbônicas, na fase amorfa, podem ter sido degradadas pela ação conjunta de radiação UV e micro-organismos. Destaca-se também o desaparecimento da banda em 1243 cm^{-1} , indicando possíveis alterações no estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do grupo éster, também evidenciadas pelo deslocamento da banda em 1182 cm^{-1} . Ainda em relação ao grupo éster pôde-se perceber a aparente ausência da banda em 1086 cm^{-1} (ou seu deslocamento) presente na amostra original e possivelmente relacionada ao estiramento éster $\text{C}-\text{O}$, modificado, possivelmente,

por enzimas hidrolíticas presentes nos fungos. O PHBV apenas fototratado não apresentou mudanças no FTIR em relação ao original.

A Figura 10 apresenta os espectros de FTIR dos filmes de PHBV que foram irradiados com luz ultravioleta UV antes e após o biotratamento por quinze dias.

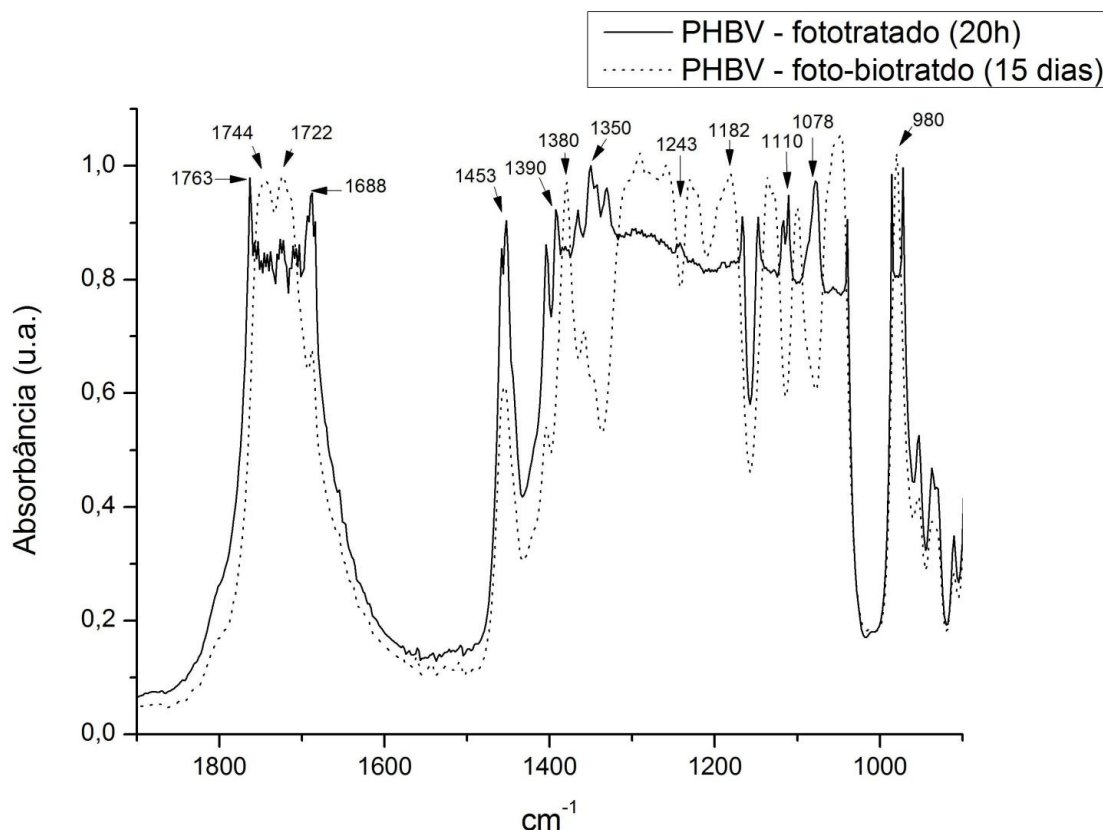


Figura 10: Espectro de FTIR dos filmes de PHBV: fototratado e foto-biototratado

Observamos na Figura 10, na região entre 1800 e 1600 cm^{-1} , onde se encontram as vibrações de estiramento referentes ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), as bandas de 1744 e 1722 cm^{-1} correspondentes ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ nas fases amorfa e cristalina, respectivamente, ambos presentes na amostra após o biotratamento. Novamente foi possível observar o deslocamento da banda em 1390 cm^{-1} para 1380 cm^{-1} . Também observamos que a banda de 1350 cm^{-1} desapareceu, o que pode ser indicativo do desaparecimento de finais de cadeia, na fase amorfa, após a ação conjunta de radiação UV e micro-organismos. Destaca-se mais uma vez o desaparecimento da banda em 1243 cm^{-1} , indicando possíveis alterações no estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do grupo éster, também evidenciadas pelo desaparecimento da banda em 1182 cm^{-1} . Em relação ao grupo éster percebe-se a aparente ausência das bandas em 1110 e 1078 cm^{-1} .

presente na amostra original e possivelmente relacionada ao estiramento éster C-O, indicando uma possível ação enzimática (hidrólise) sobre os ésteres.

A Figura 11 apresenta os espectros de FTIR dos filmes de PHBV biotratados (15 dias) e foto-biotratados (15 dias).

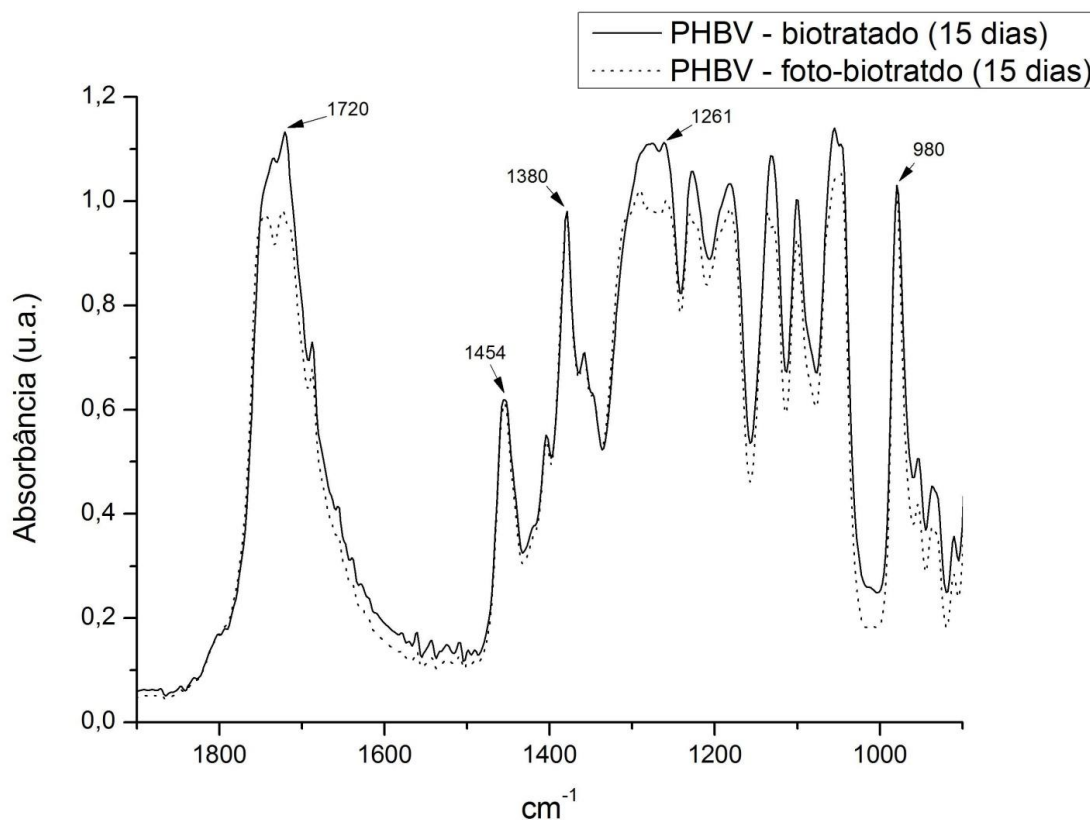


Figura 11: Espectro de FTIR para os filmes de PHBV biotratado

Analisando-se as Figuras 9 e 10, associadas a esta figura, verificou-se que o biotratamento do PHBV é mais eficiente que o foto-biotratamento.

3.5.2 Ângulo de contato

A Tabela 4 nos indica novamente que o tratamento prévio com irradiação de luz UV altera a hidrofobicidade de um polímero. Para o PHBV, que naturalmente é mais hidrofílico que outros polímeros sintéticos devido à presença de grupos funcionais polares em sua cadeia polimérica, a diminuição do ângulo de contato foi de 6%.

Tabela 4: Resultados das medidas de ângulo de contato dos filmes de PHBV

Amostra	Ângulo de Contato (°)	Desvio (°)
PHBV original	70,4	2,8
PHBV fototratado	66,3	2,6

Não foi possível realizar medidas confiáveis de ângulo de contato dos filmes biotratados devido, principalmente, à fragmentação dos filmes.

3.5.3 MEV

As alterações físicas superficiais dos filmes de PHBV foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 12 apresenta algumas das micrografias obtidas.

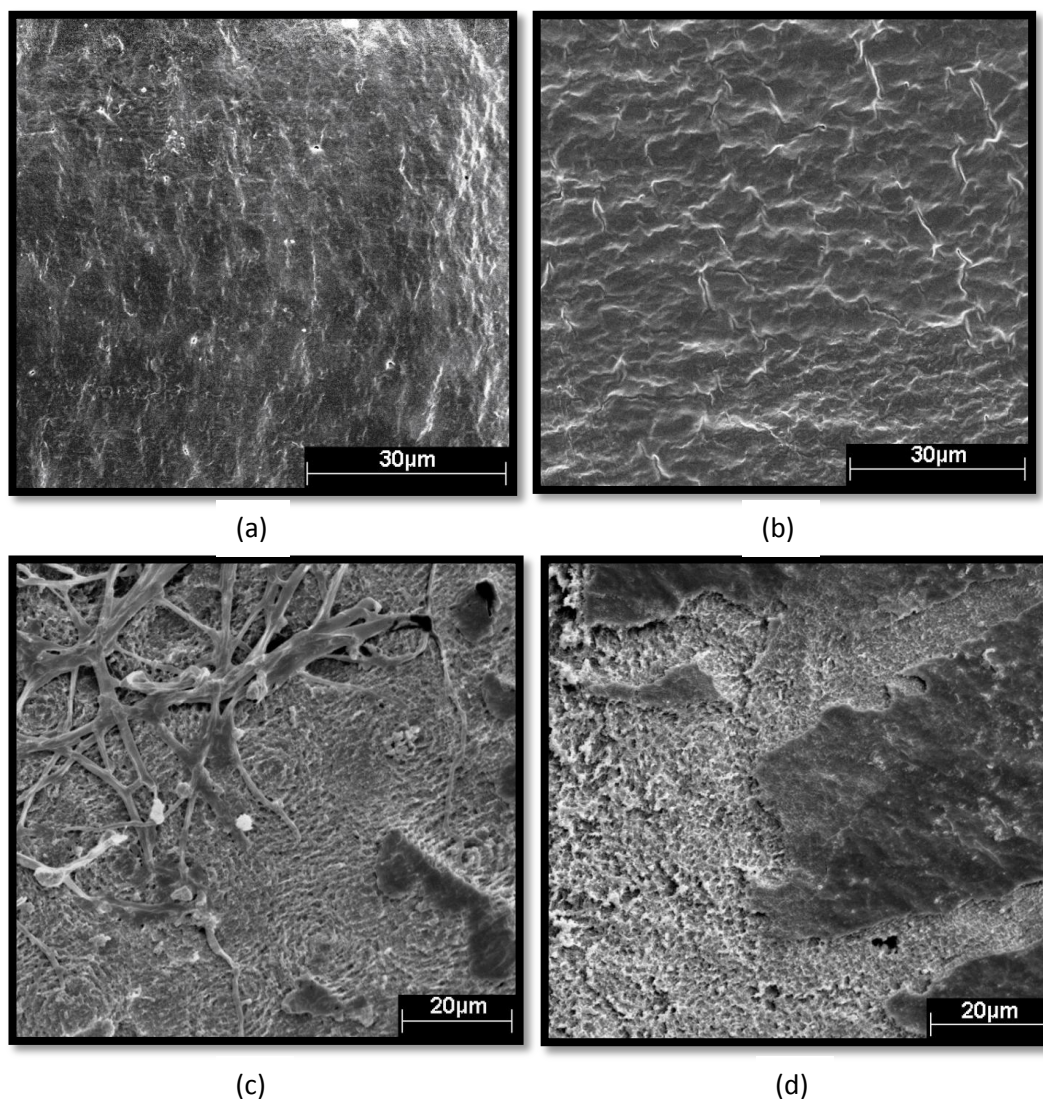


Figura 12: MEV dos filmes de PHBV: (a) original; (b) fototratado (20h); (c) biotratado (15 dias); (d) foto-biotratado

A Figura 12-b indica que os filmes irradiados por luz UV sofrem alterações superficiais observadas na forma de rugosidades e pequenas fissuras inexistentes na superfície do filme original, muito mais uniforme, visto na Figura 12-a. A Figura 12-c nos mostra claramente, no canto superior esquerdo, a presença de hifas microbianas aderidas à superfície do filme, um forte indicativo do processo biodegradativo. As Figuras 12-c e 12-d ainda expõem a formação de estruturas diferenciadas ligadas a regiões aparentemente mais organizadas. Tais estruturas diferenciadas podem ser mais bem detalhadas na micrografia do filme biotratado de PHBV, exibida na Figura 13 e no detalhe. Este tipo de estrutura é semelhante às formações esferulíticas, que poderiam ser confirmadas neste estudo, através de análises térmicas (DSC, por exemplo). No detalhe, com maior aumento, verificaram-se melhor as formações esferulíticas.

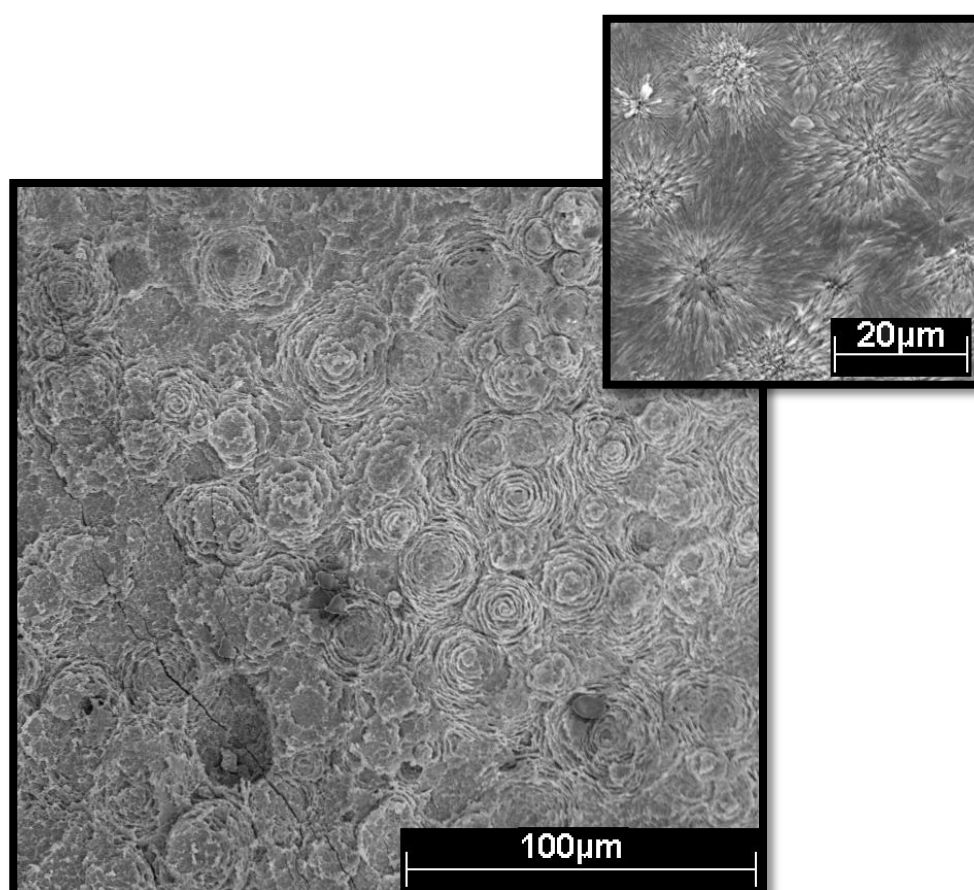


Figura 13: Estruturas diferenciadas em filme de PHBV biotratado
Detalhe: aparentes formações esferulíticas

3.6 Blenda de PP/PHBV

3.6.1 FTIR

A Figura 14 mostra os espectros de FTIR das blendas de PP/PHBV original e fototratada. A região dos espectros destacada encontra-se entre 1800 e 500 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados em relação à banda de padrão interno, 1380 cm^{-1} , relativa à vibração de grupos CH_3 , escolhida por não sofrer alteração após o fototratamento e por ser a mesma banda de padrão interno do PHBV, o que terá importância posteriormente, nas análises dos espectros dos filmes biotratados.

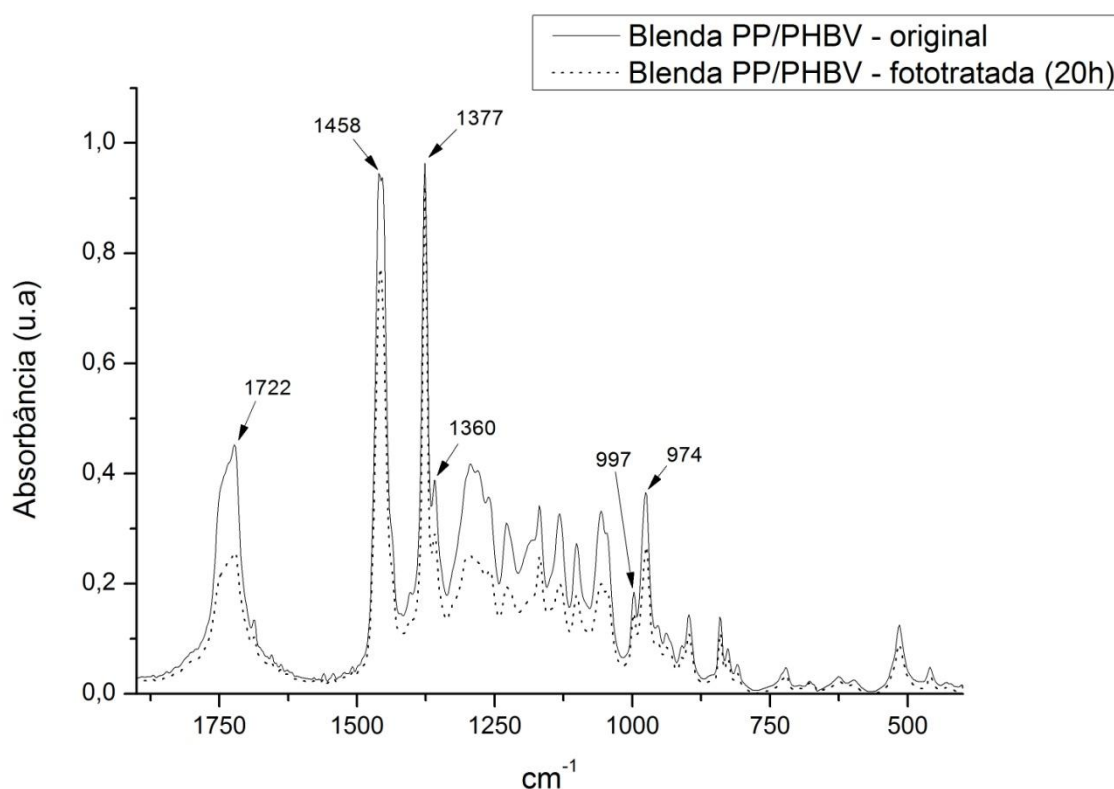


Figura 124: Espectro de FTIR para filme de PHBV original e fototratado

Analisando-se os espectros de FTIR apresentados na Figura 14 e comparando-os a dados obtidos na literatura (XU ET AL., 2002; VOGELSANGER ET AL., 2003; LI ET AL., 2003; KOENIG, 1999) foi possível expressar na Tabela 5 as atribuições das bandas:

Tabela 5: Atribuições das bandas de FTIR para a Blenda PP/PHBV

Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
974	C – C estiramento (a) CH ₂ / CH ₃ rocking
997	C – C estiramento (*) CH ₂ / CH ₃ rocking
1166	C – C estiramento (c)
1360	C – H (c)
1377	CH ₃ deformação angular simétrica
1458	CH ₃ deformação angular assimétrica
1722	C = O estiramento (c)
1745	C = O estiramento (a)

(c) fase cristalina; (a) fase amorfa; (*) fase α cristalina

Observando a região entre 1800 e 1600 cm^{-1} , onde se encontram as vibrações de estiramento referentes ao grupo carbonila (C=O), notamos a predominância de tal grupo em sua fase cristalina, além de uma diminuição em sua intensidade.

Outras alterações significativas não foram encontradas através do espectro de FTIR. Como a blenda é composta por partes iguais de PP e PHBV é de se esperar que ela também apresente propriedades já observadas nos homopolímeros, isto é a não alteração à exposição de 20 horas à luz UV, tal como verificado para o PP e o PHBV, isoladamente.

As Figuras 15 e 16 mostram os espectros de FTIR das blendas de PP/PHBV obtidos durante o período de 180 dias de biotratamento. Os tempos de biotratamento correspondentes aos espectros foram escolhidos por melhor representar, em conjunto, as alterações ocorridas no filme polimérico. A região dos espectros destacados encontra-se entre 1900 e 700 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados em relação à banda de padrão interno, 1380 cm^{-1} .

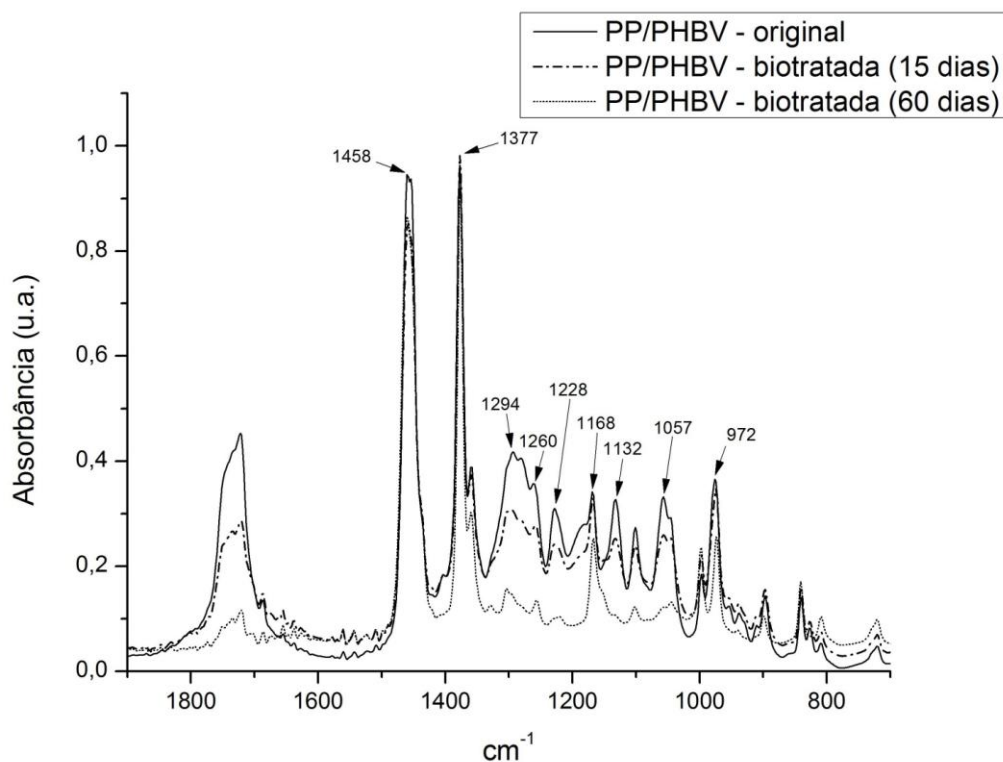


Figura 15: Espectros de FTIR dos filmes de PP/PHBV: original e biotratados por 15 e 60 dias

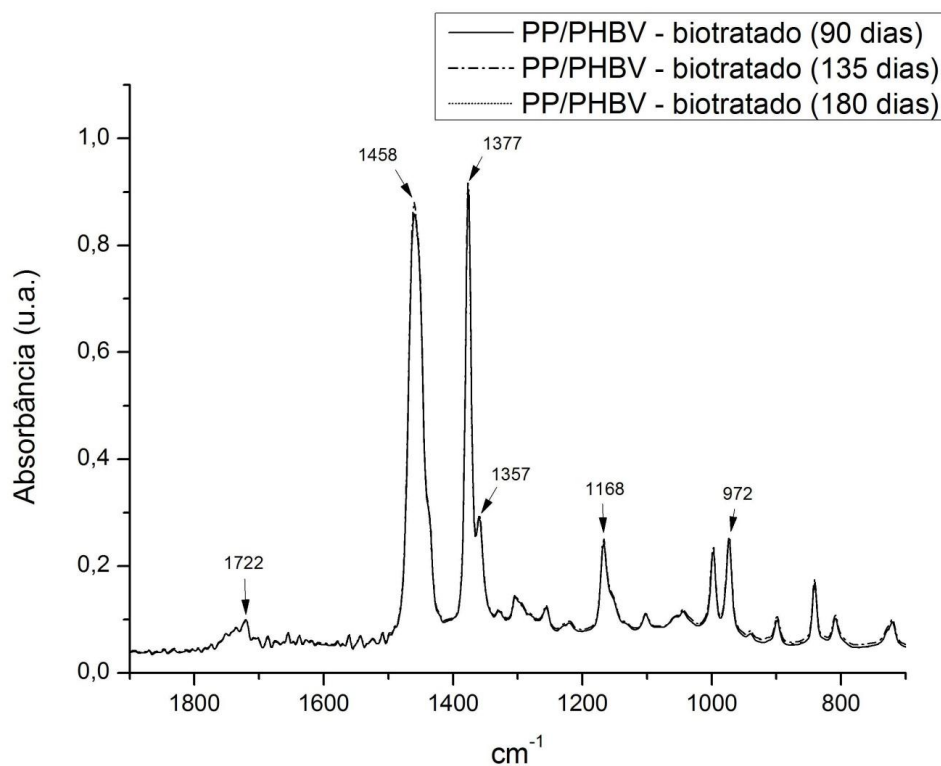


Figura 16: Espectros de FTIR dos filmes de PP/PHBV: biotratados por 90, 135 e 180 dias

Na região entre 1800 e 1600 cm^{-1} , destaca-se a banda de C=O da fase cristalina a 1722 cm^{-1} , que após longo período de biotratamento tende a diminuir significativamente (Fig. 15 e 16).

Outras alterações significativas estão nas diminuições de intensidade das bandas entre 1294 e 1260 cm^{-1} e o desaparecimento da banda em 1228, 1132 e 1057 cm^{-1} , relativas aos grupos ésteres do PHBV (Fig. 15). Como a blenda é composta por proporções iguais de polímeros de fácil e difícil degradação, PHBV e PP respectivamente, é de se esperar que ao final do biotratamento sejam observadas nos espectros de FTIR as bandas mais relacionadas ao polipropileno, algo possível de se notar na figura 16, que apresenta quase exclusivamente bandas do homopolímero PP (exceto por pequenos resquícios de carbonila, por exemplo). Nota-se também que as alterações nos filmes ocorreram até, aproximadamente, 60 dias após o início do biotratamento, e que após os 90 dias de tratamento em solo, o filme se tornou resistente a mudanças, que é característica do PP.

A Figura 17 compara os espectros de FTIR das Blendas de PP/PHBV original, fototratada e biotratada por 15 dias.

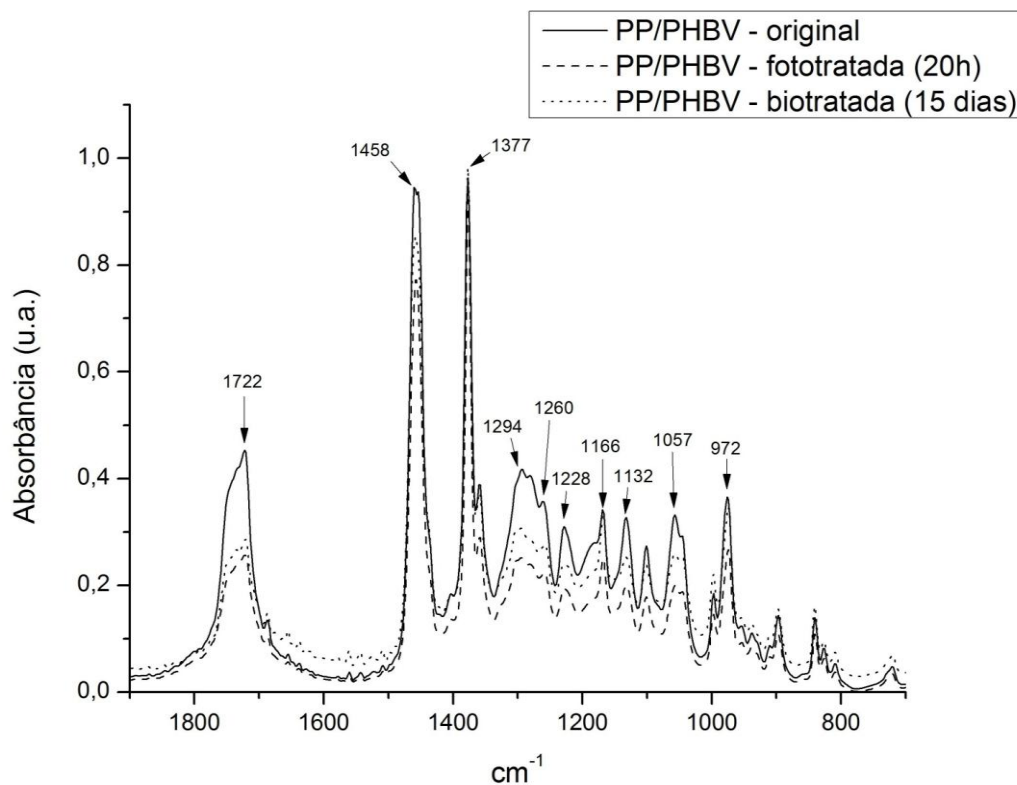


Figura 17: Espectros de FTIR dos filmes de PP/PHBV: original, fototratado e biotratado por 15 dias

Na blenda fototratada, tal como no PHBV, não foram observadas mudanças espectrais significativas quando comparou-se com a blenda apenas biotratada.

As Figuras 18 e 19 mostram a evolução nos espectros de FTIR das blendas de PP/PHBV irradiadas com luz UV por 20 horas, durante o período de 180 dias de biotratamento.

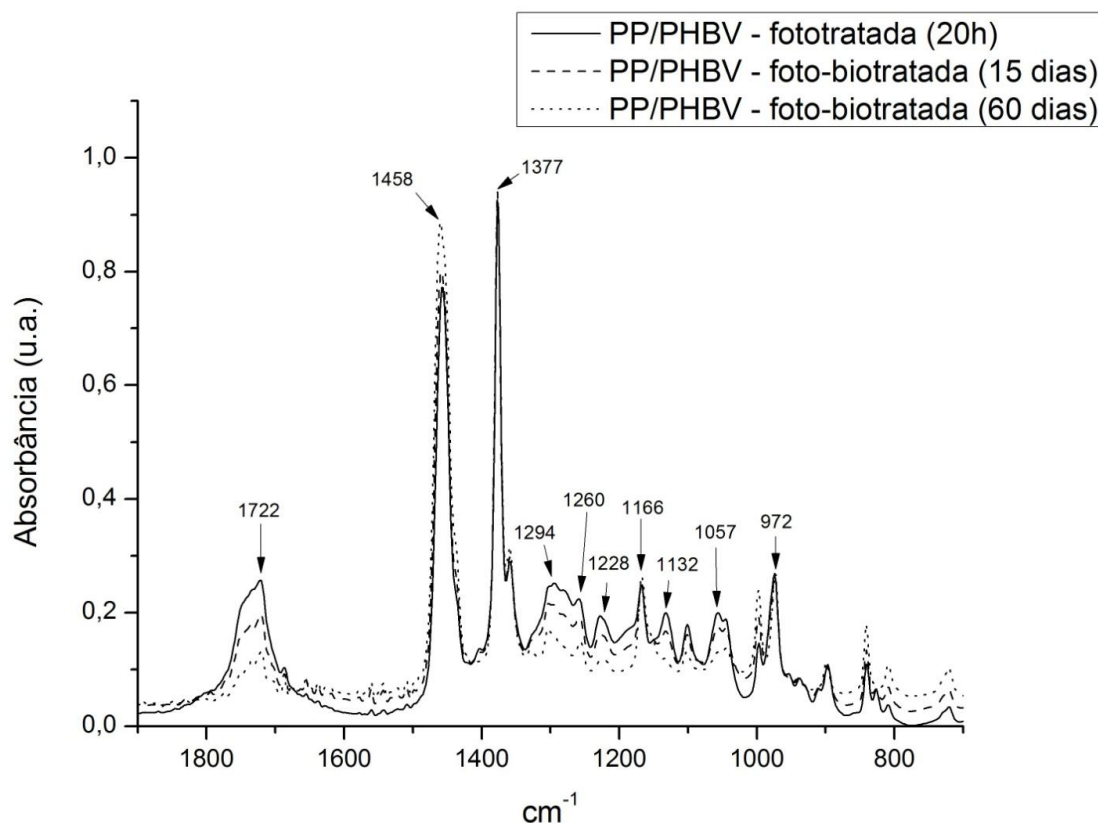


Figura 18: Espectros de FTIR dos filmes de PP/PHBV: fototratado e foto-biotratados por 15 e 60 dias

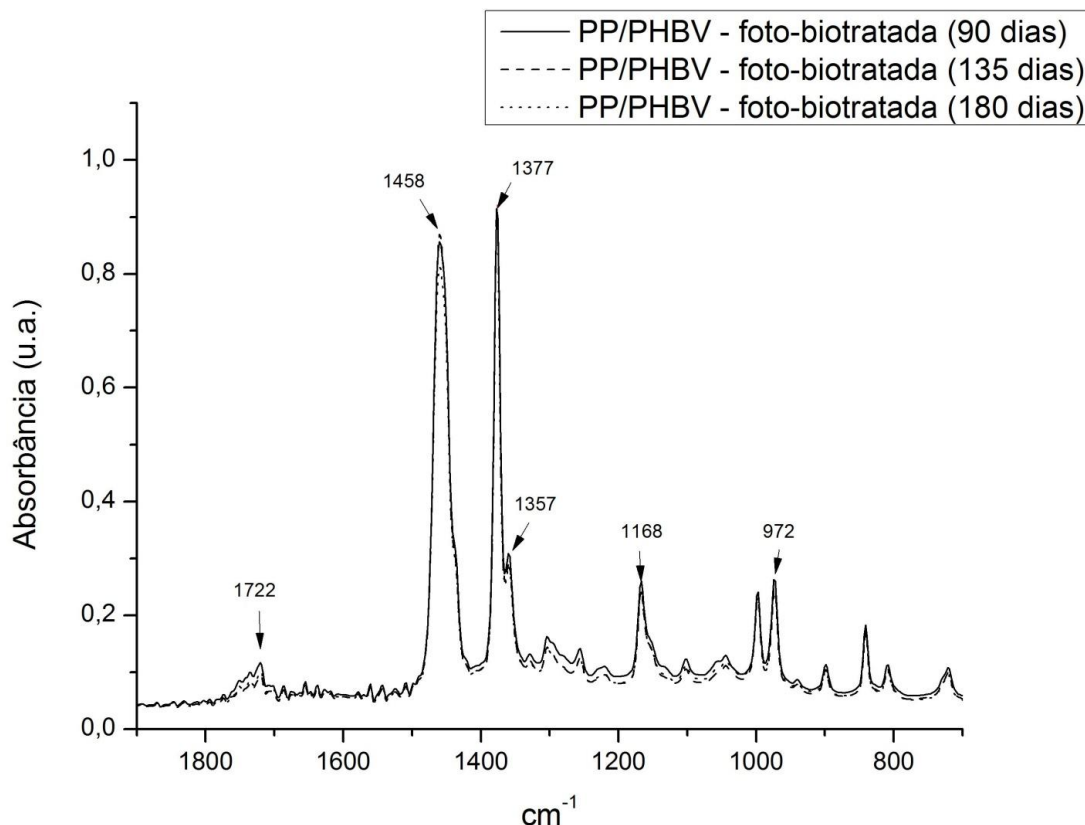


Figura 19: Espectros de FTIR dos filme de PP/PHBV: foto-biotratados por 90, 135 e 180 dias

Semelhante ao já observado nos espectros da blenda biotratada, a blenda foto-biotratada apresenta na região entre 1800 e 1600 cm^{-1} , referente às vibrações de estiramento do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), contínuo desaparecimento ao longo dos tempos de tratamento em coluna de solo. É importante destacar que o processo de pré-tratamento com luz UV já havia ocasionado uma diminuição na intensidade da banda de carbonila. As Figuras 18 e 19 indicaram que a diminuição na intensidade desta banda também chegou a um limite entre o 60° e o 90° dia de tratamento em coluna de solo.

Outras alterações significativas estão nas diminuições de intensidade das bandas entre 1294 e 1260 cm^{-1} e de 1228 cm^{-1} , o desaparecimento em 1132 cm^{-1} e a diminuição em 1057 cm^{-1} , relativas aos grupos ésteres da cadeia (como na Fig. 15). Mais uma vez observa-se que ao final do biotratamento (como na Fig. 16) estão presentes nos espectros de FTIR as bandas mais relacionadas ao polipropileno PP (exceto por pequenos resquícios de carbonila).

Nota-se também que as alterações nos filmes ocorreram até, aproximadamente, 60 dias após o início do biotratamento, e que após os 90 dias de tratamento em solo não houve

mudanças espectrais devido à presença maior do PP, que é resistente à quebras produzidas por micro-organismos

A figura 20 compara os espectros das blends de PP/PHBV biotratadas e foto-biotratadas, após 15 dias em coluna de solo (este período foi escolhido por exibir maiores alterações, durante o biotratamento).

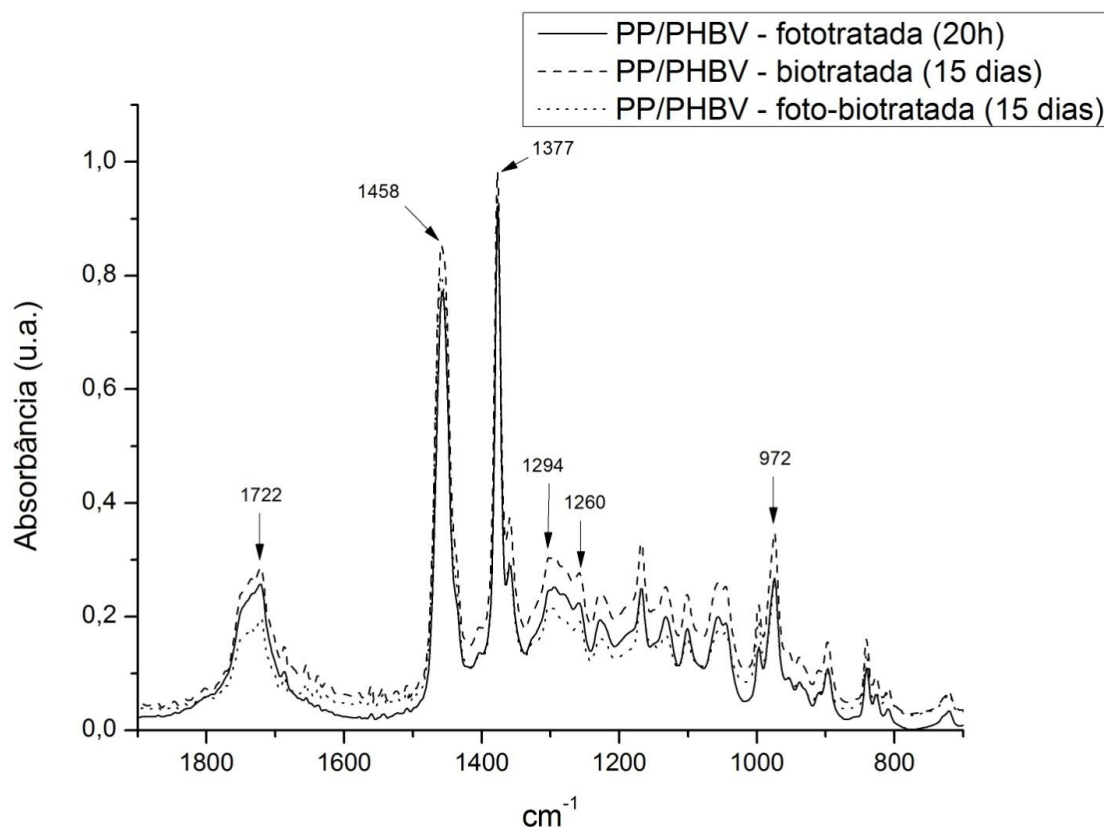


Figura 20: Espectros de FTIR dos filmes de PP/PHBV: fototratado, biotratado e foto-biotratado por 15 dias

Podemos notar que o espectro referente à amostra pré-tratada com luz UV apresenta bandas mais atenuadas, como a referente ao grupo carbonila em 1722 cm^{-1} e em outras regiões. Porém não há alterações, como deslocamento ou surgimento de bandas. O PP tem efeito de inibir a biodegradação do PHBV, como observado em trabalhos anteriores (GONÇALVES et al, 2009; CAMPOS et al, 2010; FARIA & MARTINS-FRANCHETTI, 2010).

3.6.2 Ângulo de contato

A Tabela 6 traz as medidas de ângulos de contato das blendas.

Tabela 6: Resultados das medidas de ângulo de contato das Blendas de PP/PHBV

Amostra	Ângulo de Contato (°)	Desvio (°)
Blenda original	88,5	1,4
Blenda fototratado	76,7	2,1
Blenda biotratada	58,1	3,4
Blenda foto-biotratada	58,3	3,2

Após o fototratamento houve diminuição do ângulo de contato da blenda fototratada, tal como ocorreu no PP e PHBV, isolados. Neste caso, a diminuição da hidrofobicidade foi cerca de 13% no valor do ângulo de contato.

Quanto às amostras biotratadas a variação observada é grande em comparação as às originais: 34% da amostra original para a biotratada e 24% da amostras fototratada para a foto-biotratada. É interessante notar que o valor final para as amostras biotratadas e foto-biotratadas é muito semelhante, indicando que as alterações foram da mesma ordem em ambas. Estes filmes tornaram-se mais hidrofílicos (em sua superfície), talvez, devido à adesão microbiana e mudanças morfológicas.

3.6.3 MEV

As alterações morfológicas superficiais dos filmes da Blenda de PP/PHBV foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 21 apresenta algumas das micrografias obtidas.

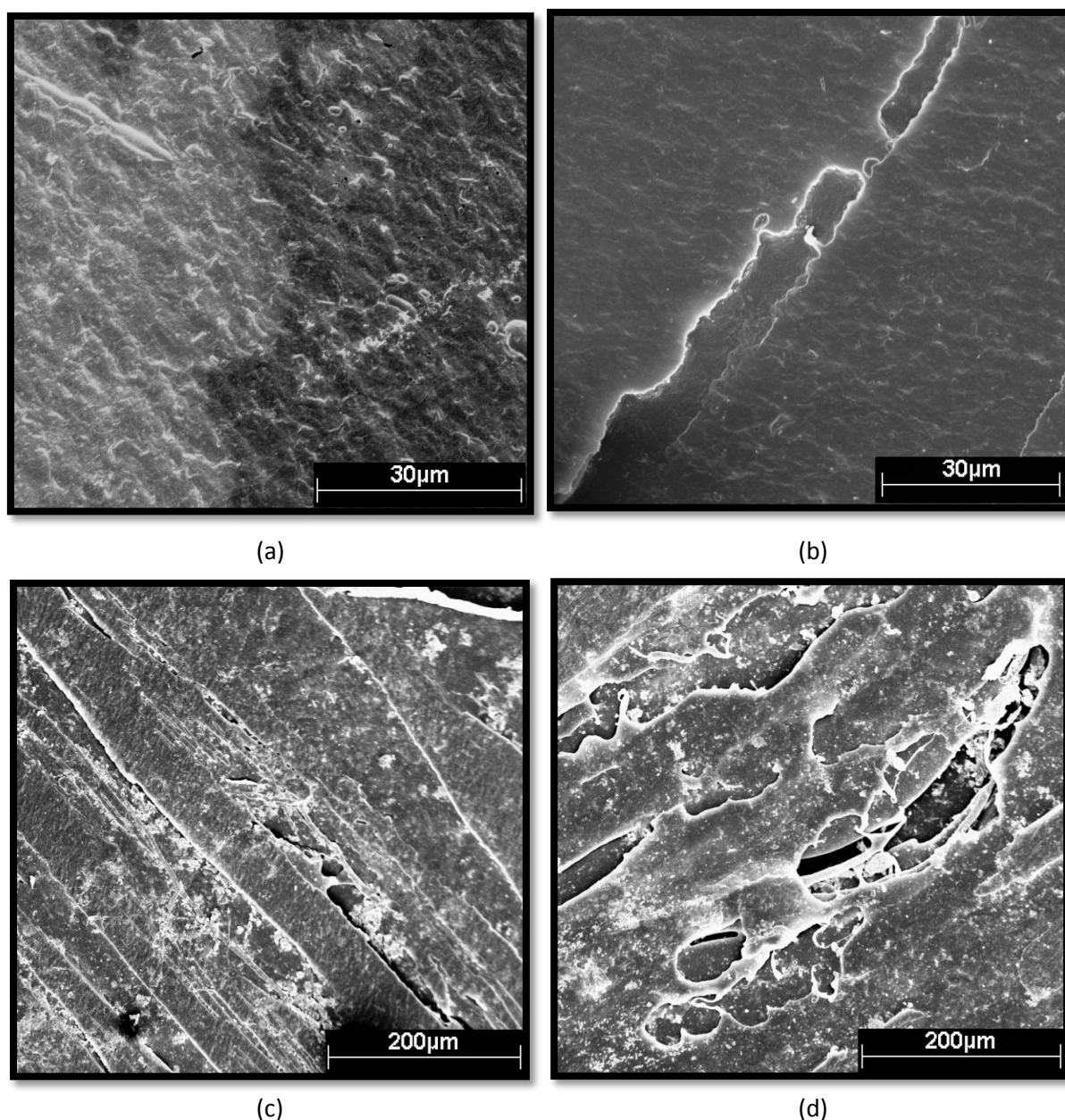


Figura 21: MEV dos filmes da Blenda PP/PHBV: (a) original; (b) fototratado (20h); (c) biotratado (180 dias); (d) foto-biotratado (180 dias)

A Figura 21-a mostra uma superfície mais heterogênea que a do filmes de PHBV. A Figura 21-b, de uma amostra fototratada, mostra alterações superficiais, como fissuras. As Figuras 21-c e 21-d mostram o resultado do tratamento em solo por 180 dias. Nelas é possível observar sinais de deterioração e muitas fissuras. Nota-se também uma superfície descamada, que parece estar relacionada à degradação do PHBV, que é denominada degradação “layer by layer” (camada por camada) observada em trabalhos anteriores (CORREA, et al, 2008; FARIA e MARTINS-FRANCHETTI, 2010)

4 CONCLUSÃO

- A radiação com luz UV por 20h dá início a modificações estruturais evidenciadas, principalmente, pela diminuição da hidrofobicidade dos polímeros e por pequenas alterações no espectro de FTIR nos filmes de PHBV.
- A radiação com luz UV por 20h também dá início a alterações morfológicas superficiais, evidenciadas pelas micrografias.
- O biotratamento do PHBV em solo (15 dias) é muito eficiente para provocar biodeterioração no filme (alterações morfológicas e estruturais).
- O PP biotratado sofre alterações apenas morfológicas superficiais.
- A blenda biotratada sofre alteração morfológica e estrutural, mas é necessário muito mais tempo para que ocorram as mudanças em relação PHBV (isolado).
- A ação conjunta de radiação UV e micro-organismos provocou alterações morfológicas no PP e maiores alterações no PHBV (morfológicas e estruturais).
- A blenda é mais resistente ao duplo tratamento que o PHBV.
- O PP diminuiu a velocidade de biodegradação do PHBV (tem efeito controlador da biodegradação).
- O biotratamento para o PHBV é eficiente em 15 dias.
- Para a blenda o biotratamento e o fotobiotratamento são eficientes até 60 dias, depois disso as mudanças estruturais (FTIR) não são significativas.

REFERÊNCIAS

- AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current, developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyester, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, v. 47, p. 89- 144, 1998.
- ARKATKAR, A.; ARUTCHELVI, J.; BHADURI, S.; UPPARA, P. V.; DOBLE, M. *Intern. Biodet. Biodegrad.*, 63, p.106, 2009.
- BECKER, D. Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU. Dissertação Mestrado UFSC, Florianópolis, 2002.
- BLASS, A. *Processamento de Polímeros*, Editora da UFSC, Florianópolis, 1988.
- BONHOMME, S.; CUER, A.; DELORT, A. M.; LEMAIRE, J.; SANCELEM, M.; SCOTT, C. Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation Stability*, v. 81, p. 441-452, 2003.
- CACCIARI, I.; QUATRINI, P.; ZIRLETTA, G.; MINCIONE, E.; VINCIGUERRA, V.; LUPATTELI, P.; SERMANI, G. G. Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: physicochemical characterization of metabolites produced. *Applied Environmental Microbiology*, v.59, n.11, p.3695-3700, 1993.
- CAMPOS, A.; MARCONATO, J. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M. Biodegradação de Filmes de PP/PCL em Solo e Solo com Chorume. *Polímeros*, vol. 20, n° 4, p. 295-300, 2010.
- CHOE, S.; CHA, Y. J.; LEE, H. S.; YOON, J. S. and CHOI, H. J. "Miscibility of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(vinyl chloride) blends". *Polym.*, v. 36 (26), p. 4977-4982, 1995.
- CORRÊA, M. C. S.; REZENDE, M. L.; ROSA, D. S.; AGNELLI, J. A. M. & NASCENTE, P. A. P. *Polym. Test.*, 27, p.447, 2008.
- D 6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics, 2004.
- EMBRAPA, *Manual de métodos de análise de solo*, RJ, 1979.
- FARIA, A. U.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do Rio Atibaia. *Polímeros*, v. 20, n°2, p. 141-147, 2010.
- FECHINE, G. J. M. ; RABELLO, M. S. ; SANTOS, J. A. B. Avaliação da fotodegradação do PP e do PEBD através de exposição natural e artificial à radiação UV. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 674-680, 2006.

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

GONÇALVES, S. P. C. “Biodegradação de filmes de PHBV, PCL, PP e blendas pela ação de microrganismos de solo”. Tese de doutorado, Instituto de Biociências do Campus UNESP de Rio Claro, 2009.

GONÇALVES, S. P. C.; MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; CHINAGLIA, D. L. Biodegradation of the films of PP, PHBV and its blend in soil. *Journal Polymer and Environment*, v. 17 (4), p.280-285, 2009

GU JD, Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *Int. Biodeterior Biodegrad* 2003; 52:69-91.

ISHIGAKI, T. ;SUGANO, W.; NAKANISHI, A; TATEDA, M.; IKE, M.; FUJITA, M. The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors. *Chemosphere* 54, 225–233, 2004.

KIM, MAL-NAM, LEE, AE-RI, YOON, JIN-SAN, CHIN, IN-JOO. Biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green and Mater-Bi by fungi isolated from soils. *Eur. Polym. J.*, 36, 1677-1685, 2000.

KOENIG, J. L. *Spectroscopy of polymers*, New York, Elsevier, 1999.

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

KURAKOV, A.V.; GEVORKYAN, S. A.; GOGINYAN, V. B.; OZERSKAYA, S. M. Diversity and specific composition of microscopic fungi on synthetic polymeric materials. *Applied Biochemistry and Microbiology*, v.44, p. 210-212, 2008.

LEE, B., POMETTO III, FRATZKE, A., BAILEY JR, T. B. Biodegradation of degradable plastic polyethylene by *Phanerochaete* and *Streptomyces* Species. *Appl. Environ. Microbiol.*, 57 (3), 678-685, 1991.

LEE, M.S.; PARK, W.H. Compatibility and thermal properties of poly(3-Pydoxybutyrate)/poly(glycidyl methacrylate) blends. *J Polym Sci Part A Polym Chem.*; v. 40, n. 3, p.351–8. 2002.

LI, S-D; et al. Thermal degradation of Poly(3-hydroxybutyrate) and Poly(3-hydroxybutyrateco- 3-hydroxyvalerate) as studied by TG, TG-FTIR, and Py-GC/MS. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley InterScience, v. 89, p. 1530-1536, 2003.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NACA-SAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere*, 73 (4), 429-442, 2008.

LUO, S.; NETRAVALI, A.N.; A study of physical and mechanical properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) during composting, *Polym. Degrad. Stabil.*, 80, 59-66, 2003.

MANRICH, S. *Processamento de Termoplástico; Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes*. Artliber, São Paulo, 2005.

MADDEVER, W.J.; CHAPMAN, G.M. Making Plastics Biodegradable Using Modified Starch Additions. *Proceedings of a Symposium on Degradable Plastics*. The Society of the Plastics Industry, Inc.: Washington, D.C., 41-44, 1987.

PARTHASARTHY, G.; SEVEGNEY, M.; KANNAN, R.M. Rheo-optical Fourier Transform infrared spectroscopy of the deformation behavior in quenched and slow-cooled isotactic polypropylene films. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Nova York, v. 40, p. 2539-2551, 2002.

PEREIRA, M.G; et al, Organic carbon determination in histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil, *Sci. Agric.*, 63 (2), 2006.

OJEDA, T.F.M; DALMOLIN, E.; FORTE, M.M.C.; JACQUES, R.J.S.; BENTO, F.M.; CAMARGO, F.A.O. Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polym. Degrad. Stabil.* 94, 965-970, 2009.

SADI, R.K.; FECHINE, G.; DEMARQUETTE, N. R. Photodegradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polym. Degrad. Stabil.* Doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.09.003, 2010.

SAVENKOVA, L., GERBERGA, Z., NIKOLAEVE, V., DZENE, A., BIBERS, I., KALNIN, M. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. *Process Biochem.*, 35, 573-579, 2000.

SHAH, A. A. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, v. 26, p. 246-265, 2008.

VOGELSANGER, N.; et al. Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato)/poli(ε-caprolactona): obtenção e estudo de miscibilidade. **Materials Research**, São Carlos, v.6, n.3, p. 359-365.

WANG, Y.Z.; YANG, K.K; WANG, X.L.; ZHOU, Q; ZHENG, C. Y. Agricultural application and environmentql degradation of photo-biodegradable polyethylene mulching films. *Journal of Polymer and Environmental*, v. 12, p. 7-10, 2004.

XU, J.; et al. In situ FTIR study on melting and crystallization of polyhydroxyalkanoates. *Polymer*, Inglaterra, v. 43, p. 6893-6899, 2002.