

**BLENDAS DE PVC/PCL FOTO/TERMO E BIOTRATADAS
COM FUNGOS DE SOLO**
(Phanerochaete chrysosporium e Aspergillus fumigatus)

ADRIANA DE CAMPOS

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

Rio Claro

Estado de São Paulo – Brasil
Abril de 2004

**BLENDAS DE PVC/PCL FOTO/TERMO E BIOTRATADAS
COM FUNGOS DE SOLO
(*Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus*)**

ADRIANA DE CAMPOS

Orientadora: Profa. Dra. SANDRA MARA MARTINS FRANCHETTI

**Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências
da Universidade Estadual Paulista "Júlio de
Mesquita Filho", Campus de Rio Claro, para a
obtenção do título de Mestre em Ciências Biológicas
(Área de Microbiologia Aplicada)**

Rio Claro

**Estado de São Paulo – Brasil
Abril de 2004**

À Waldinei Pastre,
companheiro especial,
que me incentivou e
apoiou em todos os
momentos.

Aos meus pais, que
antes de tudo, foram
grandes e queridos
amigos.

AGRADECIMENTO ESPECIAL:

Agradeço à Professora Doutora Sandra Mara Martins Franchetti, pela sua excelente orientação, valiosa amizade e paciência demonstrada.

AGRADECIMENTOS:

À Maria Luiza O. Rodrigues, pela grande amizade, carinho e valiosa orientação no laboratório.

Ao Prof. Dr. José Carlos Marconato, pela amizade, solidariedade, discussões produtivas e sugestões de grande importância.

Ao Prof. Dr. Jonas Contiero, pela atenção e sugestões de grande importância.

Ao Prof. Dr. Carlos Renato Corso, pelo apoio constante, incentivo e discussões importantes.

À Profa. Dra. Dejanira Franceschi de Angelis, pela atenção e interessantes discussões.

Ao Beto, amigo e técnico, pela sua constante solidariedade.

Ao amigo Daniel K. Muniz, pelas análises no MEV, realizadas na ESALQ-Piracicaba.

Ao desenhista Ronaldo Bella, pela sua prontidão atenção.

Aos amigos e técnicos do Departamento de Bioquímica e Microbiologia, que de alguma maneira participaram.

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli, pela doação dos polímeros, atenção e discussões enriquecedoras.

À minha família, pelo incentivo e confiança.

À família Pastre, pelo carinho e amizade.

À FAPESP, pelo apoio financeiro (processo nº 02/12081-0).

ÍNDICE

	Página
1. RESUMO.....	1
2. ABSTRACT.....	2
3. LEGENDAS.....	3
4. INTRODUÇÃO.....	4
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
5.1. Polímeros sintéticos e biodegradáveis.....	5
5.2. Blendas.....	8
5.3. Termodegradação.....	10
5.3.1. Mecanismos de termodegradação do PVC.....	11
5.3.2. Tratamento térmico do PCL.....	11
5.3.2.1. Mecanismos de termodegradação do PCL.....	12
5.4. Fotodegradação.....	13
5.4.1. Mecanismos de fotodegradação do PVC.....	14

5.5. Biodegradação.....	17
5.5.1. Biodegradação do PVC.....	18
5.5.2. Biodegradação do PCL.....	18
5.6. Microrganismos potencialmente degradadores de macromoléculas.....	19
5.6.1. <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	19
5.6.2. <i>Aspergillus fumigatus</i>	20
5.7. Métodos para estudos de polímeros e blendas.....	21
5.7.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	23
5.7.2. Espectroscopia de absorção no UV-Visível (UV-Vis).....	27
5.7.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
6. OBJETIVOS.....	30
7. MATERIAL E MÉTODOS.....	31
7.1. Material.....	31
7.2. Métodos.....	32
7.2.1. Preparo dos filmes.....	32

7.2.2. Tratamento térmico.....	33
7.2.3. Fototratamento.....	33
7.2.4. Preparo da suspensão dos fungos.....	33
7.2.5. Tratamento microbiano.....	33
7.2.6. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	34
7.2.7. Espectroscopia de absorção no UV-Visível (UV-Vis).....	36
7.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
8. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
8.1. Espectroscopia de absorção no UV-Visível (UV-Vis).....	37
8.1.1. Filmes de PVC.....	37
8.1.1.1. Filmes de PVC originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium</i> / <i>Aspergillus fumigatus</i>	37
8.1.1.2. Filmes de PVC originais, biotratados, foto/biotratados termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	40
8.1.2. Filmes de PCL.....	42

8.1.2.1. Filmes de PCL originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phaerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	42
8.1.2.2. Filmes de PCL originais, biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	44
8.1.3. Filmes de blendas de PVC/PCL 1:1.....	46
8.1.3.1. Filmes de blendas de PVC/PCL 1:1 originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	46
8.1.3.2. Filmes de blendas de PVC/PCL 1:1 originais, biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	48
8.1.4. Filmes de blendas de PVC/PCL 3:1.....	50
8.1.4.1. Filmes de blendas PVC/PCL 3:1 originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	50
8.1.4.2. Filmes de blendas PVC/PCL 3:1 originais, biotratadas, foto/bio e termo/biotratadas com <i>Aspergillus fumigatus</i>	52
8.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	54
8.2.1. Filmes de PVC.....	54

8.2.1.1. Filmes de PVC originais, termo, foto, termo, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	54
8.2.1.2. Filmes de PVC originais, biotratados, foto/bio e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	57
8.2.2. Filmes de PCL.....	59
8.2.2.1. Filmes de PCL originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	59
8.2.2.2. Filmes de PCL originais, biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	64
8.2.3. Filmes de blenda de PVC/PCL 1:1.....	67
8.2.3.1. Filmes de blenda PVC/PCL 1:1 originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	67
8.2.3.2. Filmes de blenda PVC/PCL 1:1 originais, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	71
8.2.4. Filmes de blenda de PVC/PCL 3:1.....	74
8.2.4.1. Filmes de blendas PVC/PCL 3:1 originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	74

8.2.4.2. Filmes de PCL originais, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	78
8.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	80
8.3.1. Filmes de PVC.....	80
8.3.1.1. Filmes de PVC originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	80
8.3.1.2. Filmes de PVC originais, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	84
8.3.2. Filmes de PCL.....	86
8.3.2.1. Filmes de PCL originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	86
8.3.2.2. Filmes de PCL originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	89
8.3.3. Filmes de PVC/PCL 1:1.....	91
8.3.3.1. Filmes de blenda PVC/PCL 1:1 originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium/Aspergillus fumigatus</i>	91
8.3.3.2. Filmes de blenda PVC/PCL 1:1 originais, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	94

8.3.4. Filmes de PVC/PCL 3:1.....	96
8.3.4.1. Filmes de blenda PVC/PCL 3:1 originais, termo, foto, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Phanerochaete chrysosporium</i> / <i>Aspergillus fumigatus</i>	96
8.3.4.2. Filmes de blenda PVC/PCL 3:1 originais, bio, foto/bio e termo/biotratados com <i>Aspergillus fumigatus</i>	99
9. CONCLUSÕES.....	101
10. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	102
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
12. APÊNDICES.....	110

1. RESUMO

Os plásticos constituem um dos materiais mais utilizados em nosso cotidiano. Assim, os resíduos plásticos tem aumentado bastante e hoje representam 20% do total do volume de resíduos, em lixões municipais. O PVC (policloreto de vinila) é um polímero sintético, instável em relação ao calor e luz, que degrada a temperatura relativamente baixa (aproximadamente 130°C), e libera HCl. A desidrocloração gera novas espécies na cadeia polimérica, ou seja, seqüências de polienos que podem ser verificadas através da espectroscopia de absorção na faixa do UV-Visível. A reciclagem do PVC apresenta algumas dificuldades intrínsecas ao comportamento do polímero, durante o processo tecnológico e, além disso, sua biodegradação é difícil. O PCL (poli ϵ -caprolactona), um poliéster sintético, é sensível à ação de enzimas microbianas, e pode sofrer hidrólise e degradação. A mistura desses polímeros, isto é, a blenda de PVC e PCL pode constituir um meio para facilitar o ataque microbiano ao PVC, além de melhorar ou manter as propriedades mecânicas da blenda. Processos termo e fotodegradativos podem facilitar o ataque microbiano à matriz polimérica do PVC. O presente trabalho pretende investigar a termo, foto e biotransformação de filmes de blendas de PVC/PCL 1:1 e 3:1 com fungos de solo (*Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus*). As mudanças estruturais foram analisadas através da espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e no UV-Visível e as mudanças morfológicas, através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2. ABSTRACT

The plastics are one of the most materials used daily. Thus, the plastic wastes have increased considerably and today represent 20% of the waste total volume in the municipal landfills. PVC (poly vinyl chloride) is a synthetic polymer, unstable in the presence of heat and light, that degrades on relative low temperature (approximately 130°C), and releases HCl. The dehydrochlorination produces new species on polymeric chain, thus, polyenes sequences, that can be checked by the UV-Visible absorption spectroscopy. The recycling of PVC presents some difficulties due its behaviour during the technological processing and its biodegradation is difficult.

PCL (polycaprolactone), a synthetic polyester is susceptible to enzymes action, and undergo hydrolysis and degradation. The blend of PVC and PCL can be one way to facilitate the microorganisms attack to the PVC polymer and to improve the mechanical properties of the blend. Thermal and photodegradation process can facilitate the microorganisms attack on PVC polymeric chain. The present work intends to investigate the thermal, photo and biotransformation of polymer films and blends of PVC/PCL 1:1 and 3:1 blends, with soil fungi (*Phanerochaete chrysosporium* and *Aspergillus fumigatus*). The structural changes were analysed by infrared absorption spectroscopy (FTIR) and the UV-Visible. The morphological changes were investigated by scanning electron microscopy (SEM).

3. Legendas

Tg – temperatura de transição vítrea

Tm – temperatura de fusão

PE – polietileno

PVC – poli(cloreto de vinila)

PCL – poli(ϵ -caprolactona)

PHBV – poli(hidroxibutirato-co-valerato)

PEG – poli(etileno glicol)

PEA – poli(etileno adipato)

A. fumigatus – *Aspergillus fumigatus*

P. chrysosorium – *Phanerochaete chrysosporium*

A. niger – *Aspergillus niger*

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

MEV – microscopia eletrônica de varredura

XPS – espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

UV-Vis – espectroscopia no ultravioleta-visível

DCE – dicloroetano

THF – tetrahidrofurano

4. INTRODUÇÃO

Os polímeros e blendas sintéticas são muito persistentes no meio ambiente, gerando preocupação com o descarte dos resíduos plásticos e o acúmulo dos mesmos, nos lixões (La MANTIA, 1999; ABOUD-ZEID, et al., 2001).

O PCL (poli ϵ -caprolactona) é um poliéster sintético bastante aplicado na fabricação de materiais ortopédicos e embalagens. É biodegradável e interage mais facilmente com enzimas microbianas, sofrendo reações de hidrólise (SIVALINGAM et al, 2003).

O PVC (poli cloreto de vinila) tem grande aplicação tecnológica como filme de embalagens, recipientes, assoalhos, conduites, brinquedos, mangueiras, esquadrias de janelas, tubos e conexões, etc (ANON, 1997). Apesar de ser termo e fotodegradável, seu acúmulo em aterro é grande e sua incineração é tóxica, devido a liberação de HCl, que causa um grande problema no seu tratamento em depósitos de lixo (POSPISIL et al., 1999; VERONELLI et al., 1999; KAMO et al., 2003). O mecanismo de degradação térmica e o fotoenvelhecimento do PVC envolvem, principalmente, a desidrocloração da macromolécula com conseqüente formação de polienos e carbonilas, que modificam a estrutura da blenda, através de interações entre diferentes grupos funcionais.

A mistura de polímeros sintéticos diferentes - PVC (não biodegradável) e PCL (biodegradável) - e a aplicação de pré-tratamentos (termo e fototratamento) podem influenciar, significativamente, o ataque microbiano à matriz polimérica.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. POLÍMEROS SINTÉTICOS E BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros sintéticos tornaram-se tecnologicamente significativos, desde 1940, quando a indústria de embalagens empregou-os largamente, como matéria-prima. Estes polímeros, mais utilizados são os derivados de petróleo, tais como: o poli(etileno) (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(cloreto de vinila) (PVC). Apesar do grande avanço na síntese polimérica, a manufatura e o processo industrial desses materiais ainda confronta com dois problemas sérios: a não reciclagem do resíduo plástico e o problemático descarte do resíduo (La MANTIA, 1999; AMASS et al., 1998).

O aumento de lixo plástico no mar e nos rios é motivo de preocupação geral em relação à métodos mais efetivos para o tratamento do lixo plástico (ABOUD-ZEID, et al., 2001; KASUYA, et al., 1998). Produtos biodegradáveis baseados em poliolefinas, poliésteres, polilactonas, estão sendo intensamente avaliados quanto a sua utilização na indústria de embalagens (KIM et al., 2000; AOYAGI, et al., 2002).

O PVC é um material instável em relação ao calor e à luz e degrada a temperaturas relativamente baixas, com liberação do ácido clorídrico. A fotodegradação do PVC é um processo altamente complexo devido a coexistência de reações como oxidação da cadeia e eliminação de HCl (POSPISIL et al., 1999; VERONELLI et al., 1999).

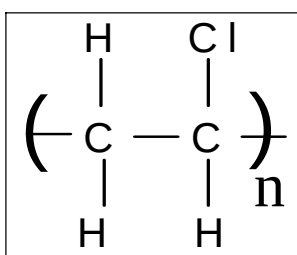
A maioria dos polímeros sintéticos são persistentes no meio ambiente, como por exemplo o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) (YABANAVAR & BARTHA, 1994). Estes são intensamente usados no cotidiano, gerando acúmulo de lixo (TORIKAI & HASEGAWA, 1999). Os resíduos plásticos têm provocado grande impacto ambiental, devido a sua baixa densidade e, portanto, elevado volume (FLEMMING, 1998).

O PVC é o quinto polímero mais fabricado e consumido no mundo contemporâneo. É muito utilizado em recipientes e filmes para embalagens,

conduites, solados, forros, cortinas, bandejas, capas e tubos e conexões (ANON,1997). Também pode ser usado como imitação de couro quando recebe um aditivo especial chamado plastificante, que tem a função de diminuir a força atrativa entre as moléculas do polímero, deixando-o mais flexível (CANTO, 2001; HOLLANDE & LAURENT, 1997).

O poli(cloreto de vinila) (PVC), é um homopolímero, obtido principalmente pelo processo de polimerização em suspensão. Possui rápida gelificação, alta fluidez e transparência do fundido, brilho, estabilidade térmica (TRIKEM, 2000).

O PVC é um termoplástico, produzido a partir de matérias primas naturais, sal e petróleo (BELLEVUE, 2001). Sua temperatura de transição vítrea (T_g) começa à 80°C e termina à 86°C. Possui ponto de fusão a uma temperatura relativamente baixo, à 130°C, em condições normais de uso é considerado amorfo (EKENSTEIN et al., 1997), e em condições normais de uso é considerado amorfo. É um material rígido e muito utilizado como plastificante (ésteres de cadeia longa). Muitos polímeros são blendados com o PVC, para melhorar suas propriedades mecânicas e aumentar sua aplicabilidade na indústria e comércio (KARAL et al., 1997). Sua fórmula estrutural é:



Esquema 1 - Fórmula estrutural do PVC (CANTO, 2001).

Reciclagem, combustão e depósito em aterros sanitários são os principais métodos de tratamento desses resíduos plásticos, (PACI & La MANTIA, 1999), porém esses métodos são limitados devido a significativos gastos energéticos e poluição ambiental (CANTO, 2001;TORIKAI & HASEGAWA, 1999).

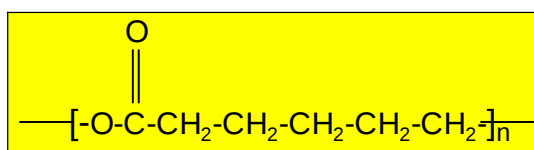
Os polímeros sintéticos não são susceptíveis ao ataque microbiano, porém a persistência dos microrganismos e a sua adaptabilidade ao meio podem levar à uma melhor interação com a superfície polimérica (FLEMMING, 1998).

Em 1970, surgiram vários trabalhos com a finalidade de produzir plásticos fotodegradáveis e biodegradáveis para a indústria de embalagens, desejando-se solucionar esse problema (ABOUD-ZEID et al., 2001; AMASS et al., 1998). Esses materiais originaram-se de materiais naturais, conhecidos como biodegradáveis e polímeros sintéticos biodegradáveis. Amido e celulose são dois materiais mais empregados na fabricação de embalagens, possuindo a vantagem de serem materiais poliméricos, de origem renovável e de baixo custo (AMASS et al., 1998).

Alguns polímeros sintéticos biodegradáveis, tais como: poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA) e poli(ϵ -caprolactona) (PCL), tem sido muito empregados na área biomédica, como peças para uso temporário, implantados em organismos vivos (ALBERTSSON & KARLSSON, 1996). São biocompatíveis, biodegradáveis, não tóxicos, e degradam internamente no corpo, após interagir com fluídos, células e enzimas, resultando em moléculas com baixa massa molar, que podem ser absorvidos pelo corpo e/ou removidos pelo metabolismo (WU & GAN, 1998; KWEON, et al, 2003). Esses e outros polímeros sintéticos, conhecidos pela sua biodegradação, têm sido também investigados para sua aplicação em embalagens (AMASS et al., 1998). No setor agrícola, o PCL é utilizado em embalagens para mudas de árvores. Outra propriedade do PCL é a sua facilidade para formar blendas compatíveis com vários polímeros. Blendas de PCL com amido ou acetato de amido tem alta elasticidade e tem sido utilizada como sacos de embalagens para compras. (DARWIS et al., 1998).

O PCL com baixa massa molar tem sido utilizado como elastômero em espumas de poliuretanas e na fabricação de casacos. PCL com alta massa molar tem sido utilizado como termoplástico em adesivos e também misturado com outros polímeros, inclusive com o PVC (AMASS et al., 1998).

O PCL é sintetizado pela polimerização, com abertura de anéis de monômeros cíclicos de ϵ -caprolactona, utilizando catalisadores similares. O polímero semicristalino (<60% cristalino) possui baixo ponto de fusão (< 60°C) inclusive para amostras com alta massa molar média, 80.000 g/mol. A transição vítrea (Tg) ocorre bem abaixo da temperatura ambiente (-60°C) e o polímero possui baixa força tênsil (23 MPa), porém, alta elasticidade (>700%) (AMASS et al., 1998). Sua fórmula estrutural é:



Esquema 2 – Fórmula estrutural do PCL (AMASS et al., 1998).

5.2. BLENIDAS

Blendas poliméricas são misturas físicas ou mecânicas de diferentes polímeros com ligações não covalentes entre seus componentes poliméricos, comercialmente utilizáveis (La MANTIA, 1999). Atualmente existe um grande interesse pelas blendas poliméricas, devido ao seu crescente uso industrial e suas propriedades (KARAL et al., 1997). São importantes, biotecnologicamente, devido à modificação de propriedades mecânicas, em relação aos polímeros originais, à melhoria da força de impacto a baixas temperaturas, à resistência ao aquecimento e principalmente a sua processabilidade (BILLINGHAM et al., 1999).

A blenda é caracterizada pelas combinações dos componentes dos polímeros, ocorrendo um tipo de sinergismo nas propriedades dos materiais obtidos (UTRACKI, 1999; La MANTIA, 1999). A mútua interação dos componentes poliméricos tem influência na resistência térmica da blenda e no seu potencial de deterioração (La MANTIA, 1999). A morfologia e propriedades mecânicas de diferentes blendas têm sido muito estudadas, como nas blendas de PCL e PVC, que são miscíveis em todas as proporções, sendo que o PCL, pode em alguns casos, agir como plastificante do PVC (KARAL et al., 1997).

A mistura de polímeros biodegradáveis leva a uma redução de custos de materiais, modificação de propriedades e chances de degradação (AMASS et al., 1998). A miscibilidade da blenda é caracterizada por uma única transição vítrea (T_g) dos componentes da blenda, o que varia com a composição da blenda, medida pela técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (AMASS et al., 1998), que baseia-se no fato de que o processo de mudança física ou química de uma substância é acompanhada por uma variação de entalpia (ROSA et al., 2003). A transição vítrea é um fenômeno relacionado à parte amorfa do polímero, não há razão para a irregularidade estrutural interferir com a T_g , como interfere com a cristalinidade e conseqüentemente com o ponto de fusão (SIMAL, 1992). A vantagem de produzir blendas miscíveis inclui a possibilidade de conseguir morfologicamente uma única fase dos componentes da blenda, revelando interações intermoleculares entre os dois polímeros (AMASS et al., 1998). No entanto, quando se forma uma blenda miscível com um polímero não biodegradável, pode ocorrer redução ou até inibição de degradação do componente biodegradável (AMASS et al., 1998).

Blendas de poli(ϵ -caprolactona) com anidrido maleico (PCL-MAH), contendo amido, apresentam o grupo carbonila do éster, que é responsável por algumas diferenças nas propriedades mecânicas entre os dois polímeros, aumentando também a temperatura de fusão (Wu, 2003).

A compatibilidade da blenda poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-HV) com poli(cloreto de vinila) (PVC) foi investigada, utilizando DSC, FTIR e testes mecânicos. A blenda PHB-HV contendo 8% de HV (PHB-8HV) com PVC, mostrou-se imiscível, apresentando dois valores de T_g , enquanto que as blendas PHB-HV contendo 18% de HV (PHB-18HV) com PVC mostrou-se miscível, apresentando diminuição do ponto de fusão e uma única T_g . Para a blenda PHB-18HV-PVC, a vibração de estiramento C-O-C à 1183 cm^{-1} e a deformação CH-Cl à 1254 cm^{-1} do PVC foram verificadas, indicando que existe uma interação específica intermolecular entre os componentes da blenda (CHOE et al., 1995).

Alguns estudos investigam a resistência à ruptura de blendas de copolímeros, tais como, a blenda binária de um copolímero principal e um copolímero de tribloco, ambos baseados em estireno e butadieno, com a finalidade de conseguir um novo material com maior tenacidade, sem perder a transparência (ADHIKARI et al., 2002).

Blendas de poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) com PVC, são miscíveis e possuem apenas uma Tg e um menor ponto de fusão. Análises de espectros de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), revelaram mudança de absorbância, na região do grupamento carbonila, atribuída à vibração de estiramento de grupo C-O-C e deformação angular do grupo CH-Cl, indicando atrações intermoleculares específicas entre os dois componentes. Esta blenda apresentou aumento na força tênsil, porém diminuição da porcentagem de alongamento (AMASS et al., 1998).

Outros grupos de pesquisa têm estudado blendas binárias e copolímeros de PHB com PCL, verificando sua miscibilidade, morfologia e biodegradabilidade. Estes compostos foram analisados, utilizando-se Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e hidrólise enzimática, na presença da lipase (de *Rhizopus delemar*), e verificou-se que a hidrólise enzimática do copolímero era mais rápida do que a do homopolímero PCL (AMASS et al., 1998).

5.3. TERMODEGRADAÇÃO

A degradação térmica dos polímeros influi na estrutura química e nas propriedades físicas da superfície química ou no estresse físico direcionado para materiais com características diferentes (La MANTIA, 1999).

A termodegradação induzida mecanicamente, exige altas temperaturas, com deficiência de oxigênio atmosférico e avaliação da estrutura química da amostra polimérica. Conseqüentemente, as propriedades mecânicas são modificadas e a resistência do material final é diminuída (POSPISIL et al., 1999).

Blendas de diferentes hidrocarbonetos apresentam diferentes respostas para o estresse termomecânico (POSPISIL et al., 1999).

5.3.1. MECANISMOS DE TERMODEGRADAÇÃO DO PVC.

O PVC é um material instável em relação ao calor e à luz e degrada a temperatura relativamente baixa (aproximadamente 130°C), com liberação de cloreto de hidrogênio. Além de suas propriedades tóxicas, o HCl promove a redução das propriedades mecânicas de outros polímeros durante o processo de reciclagem (FRANCHETTI & MARCONATO, 2001). Por exemplo, o PVC presente na reciclagem de garrafas de poli(tereftalato de etileno) (PET) promove a quebra da cadeia polimérica deste polímero, devido à presença de ácido clorídrico liberado durante a reciclagem (PACI & La MANTIA, 1999).

Segundo Veronelli et al. (1999) filmes de PVC termicamente degradados, revelam a presença de seqüências de bandas no espectro de Raman atribuídas à duplas conjugadas C=C, formadas pela desidrocloração de cadeias poliméricas (VERONELLI et al., 1999).

5.3.2. TRATAMENTO TÉRMICO DO PCL

O PCL é um poliéster alifático, termoplástico, biodegradável, utilizado na agricultura e na medicina. A baixa temperatura de fusão (T_f 60°C) limita aplicações práticas deste polímero, especialmente se utilizado à elevadas temperaturas. Tentativas de obtenção de novas blendas de PCL, vem sendo realizadas para solucionar este problema. A copolimerização de ácido láctico com lactonas, resulta em copolímeros flexíveis e temperaturas de fusão intermediárias (DAWIS et al., 1999).

O PCL não sofre termodegradação, mas podem ocorrer relaxações das cadeias poliméricas, acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g -60°C) (MAGLIO et al, 2003). Alguns estudos tem mostrado que o PCL, à 45°C, ainda mantém na sua cadeias polimérica, uma fase amorfa por longo tempo, o que se

deve a sua baixa cristalização. A cristalinidade está relacionada com a composição dos polímeros, com sua estrutura química, com sua massa molar e também com a temperatura e as forças a que foi submetido o material em sua preparação. Em geral, quanto maior a cristalinidade do material, mais difícil é sua hidrólise e oxidação (ROSA & PANTANO, 2003). Conseqüentemente, a irradiação do PCL à baixas temperaturas, lhe proporciona possibilidade de formar géis. Filmes de PCL reticulados apresentam alta estabilidade térmica e ótima transparência (DARWIS et al., 1998).

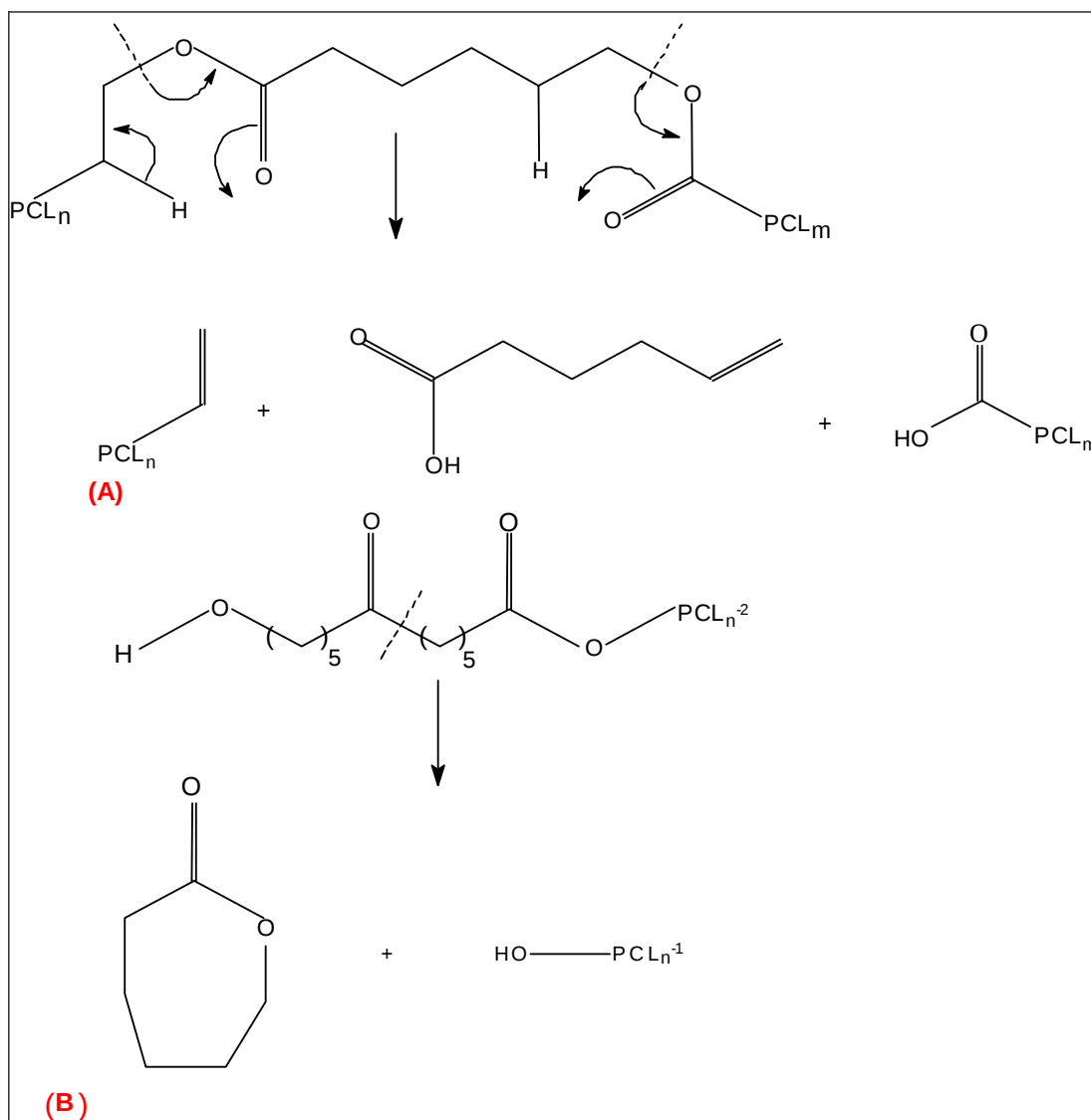
O processo de radiação reticulada (raios UV) e radiação ionizante (raios gama), podem ser utilizados para melhorar as propriedades poliméricas, como a durabilidade, a resistência térmica e a resistência à deformação. PCL irradiado com raios gama a baixas temperaturas, resulta em um polímero com alta estabilidade térmica e resistência mecânica superior. No entanto, o filme de PCL preparado com a técnica de pressão à quente apresenta melhor transparência, possuindo menores cristais e esferas menores, o que facilita a biodegradação (DARWIS et al., 1999).

5.3.2.1. MECANISMOS DE TERMODEGRADAÇÃO DO PCL

A termodegradação dos polímeros biodegradáveis é importante para a compreensão da estabilidade térmica no processamento do polímero (SIVALINGAM et al., 2003).

PERSENAIRE et al. (2001) propuseram que a degradação do PCL ocorre por um mecanismo de dois passos seqüenciais: clivagem arbitrária da cadeia via cis-eliminação e em seguida por quebra da cadeia polimérica próximo ao monômero final. Recentemente AOYAGI et al. (2002) propôs que a despolimerização ocorre em uma única etapa, isto é, quebra da cadeia polimérica próximo à hidroxila final. Esses dados sugerem que o mecanismo de termodegradação não é completamente compreendido (SIVALINGAM et al., 2003).

A termodegradação do PCL foi investigada por SIVALINGAM et al. (2003), sugerindo que o PCL sofre cisão arbitrária da cadeia também e por uma cisão específica no final da cadeia, simultaneamente e degradação por quebra do monômero da hidroxila final da cadeia polimérica.



Esquema 3- Mecanismos propostos para a degradação do PCL: (A) cisão arbitrária da cadeia e (B) cisão específica do final da cadeia (SIVALINGAM et al., 2003).

5.4 .FOTODEGRADAÇÃO

O estudo de reações fotoquímicas ainda hoje é uma área de intensa discussão, devido à varias possibilidades de modificação de materiais submetidos

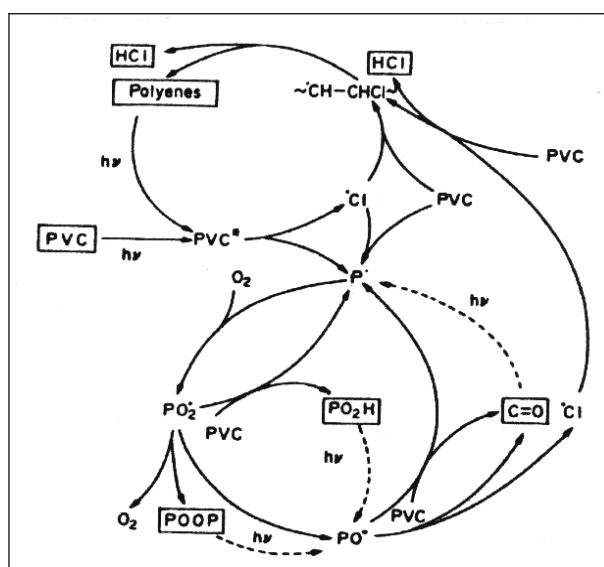
a fototratamento com fonte de UV (ANTON-PRINET, 1998). O aumento da fotodegradação em materiais poliméricos pode oferecer um novo método para diminuir o lixo plástico (KACZMAREK, 1996).

As blendas ao serem irradiadas com UV, revelam mútuas interações entre seus componentes, o que permite detectar partes do polímero menos resistentes a esta irradiação. Pontos fracos onde a degradação começa, são usualmente pontos de heterogeneidade ou pontos na interface dos polímeros (KACZMAREK, 1996).

A fotodegradação da blenda poli(ϵ -caprolactona) com poli(etileno glicol) (PCL-PEG) após o tratamento UV, mostrou que o poli(etileno glicol) puro não pode ser degradado, porém, quando blendado, verifica-se que os grupos carbonílicos do PCL aceleram a quebra da cadeia através de várias reações iniciadas por cromóforos (BEI et al, 2000).

5.4.1. MECANISMOS DE FOTODEGRADAÇÃO DO PVC

A fotodegradação do PVC é um processo muito complexo devido a coexistência de duas (provavelmente inter-relacionadas) reações em cadeia: oxidação e eliminação de HCl (esquema 4).

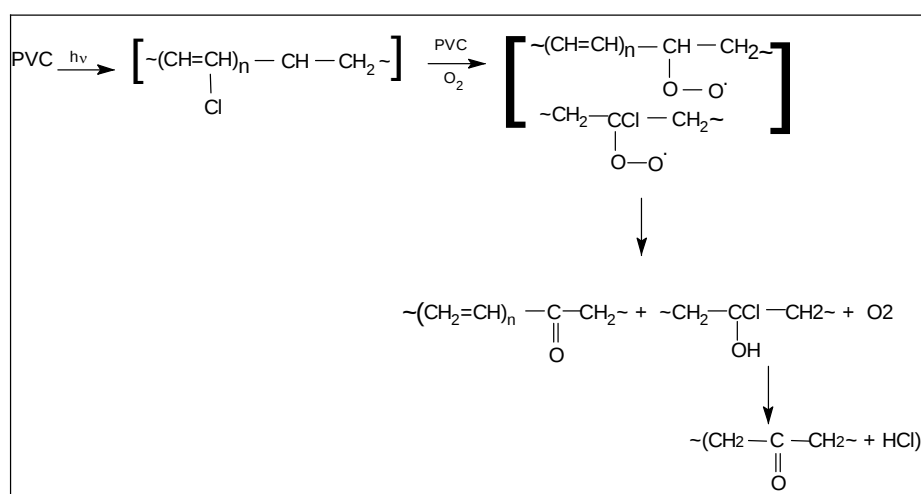


Sendo que $P^\bullet$ representa radicais como: $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\text{-CH-CH}_2$ ou
 $\sim\text{CH}_2\text{-CClOCH}_2$

Esquema 4- Mecanismos para a foto-oxidação do PVC (DECKER, 1984)

Este mecanismo se aplica, principalmente, aos primeiros estágios da fotodegradação do PVC, sob certas condições. As reações de fotoclivagem dos produtos de oxidação, representadas por linhas pontilhadas, contribuem para melhorar a degradação do polímero, pois iniciam novos processos oxidativos (DECKER, 1984) (esquema 4).

Na presença de O_2 , as reações mais importantes estão claramente descritas no esquema 5 (DECKER, 1984).



Esquema 5- Mecanismos para a fotodegradação do PVC (DECKER, 1984).

Independentemente da presença de O_2 , ocorre a desidrocloração e produção de polienos. Por outro lado, o processo oxidativo leva à formação de hidroperóxido, dialquil peróxido e grupos carbonilas, bem como quebras e ligações cruzadas de cadeia polimérica (DECKER, 1984).

A foto-oxidação pode produzir grupos capazes de iniciar a foto ou a termo desidrocloração. A fotoeliminação ocasiona radicais $\text{Cl}^\bullet$ capazes de iniciar a oxidação na cadeia (TORIKAI & HASEGAWA, 1999). A degradação do PVC é acelerada pela pré-irradiação com fonte de luz de mercúrio, a comprimento de

ondas menores que 300 nm e tempo determinado (TORIKAI & HASEGAWA, 1999).

A irradiação do PVC leva a reações de quebra da cadeia principal e formação de gel (TORIKAI & HASEGAWA, 1999). O mecanismo de fotoenvelhecimento do PVC envolve, principalmente a desidrocloração da macromolécula com conseqüente formação de duplas conjugadas (Figura 1). As duplas conjugadas e as carbonilas podem mudar a polaridade macromolecular e algumas interações entre grupos funcionais (KACZMAREK, 1996).

A maioria dos filmes de blendas exibe superfície altamente enrugada, podendo ser causada pelas forças de van der Waals, ou seja, forças atrativas ou repulsivas entre as cadeias poliméricas. Pequenos fragmentos podem migrar dentro de outra fase polimérica e agir como fotoiniciadores do processo fotodegradativo (KACZMAREK, 1996).

A macromolécula ideal do PVC não deve conter grupos cromóforos capazes de absorver radiação na região visível, entretanto, filmes de PVC expostos à radiação UV, sofrem reações fotoquímicas, iniciadas por falhas de encadeamento, tais como grupamento carbonila e duplas ligações presentes nas cadeias poliméricas em diferentes tempos de exposição à radiação U.V. e isto aumenta a absorção do polímero, como demonstrada através da técnica FTIR (VERONELLI et al., 1999).

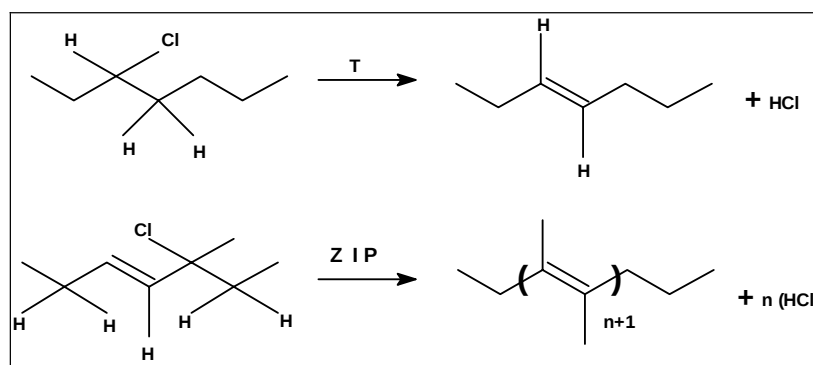


Figura 1. Reações de desidrocloração nas macromoléculas de PVC (VERONELLI et al., 1999).

5.5. BIODEGRADAÇÃO

A biodeterioração dos polímeros sintéticos é considerada como tratamento de lixo biológico por longo tempo, sendo este um processo interfacial na superfície polimérica. Caso os microrganismos estejam envolvidos nesse processo, atacam a superfície e colonizam-na em forma de biofilmes (microrganismos embebidos numa matriz polimérica) que, em contato com os polímeros, causam alguns tipos de modificações, entre elas (FLEMING, 1998):

1. Cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente;
2. Aumento da dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz;
3. Ataque ao polímero por enzimas;
4. Acúmulo de água e penetração na matriz com filamentos microbianos, causando entumescimento e aumento de condutividade.
5. Excreção de pigmentos microbianos lipofílicos que colorem o polímero.

Os biofilmes estão embutidos na matriz polimérica de sua própria origem, consistindo essencialmente de polissacarídeos extracelulares, proteínas e microrganismos (FLEMING, 1998; GU, 2003).

Materiais como metais, minerais inorgânicos e polímeros orgânicos são suscetíveis à formação de biofilmes microbianos nas condições de umidade, particularmente em climas tropicais e subtropicais. A formação de biofilmes é um pré-requisito à corrosão substancial e /ou deterioração de materiais (GU, 2003).

Alguns polímeros são sensíveis à biodegradação direta por enzimas e/ou microrganismos, enquanto outros podem ser degradados somente após estágios hidrolíticos ou cisão oxidativa da cadeia (ALBERTSSON & KARLSSON, 1996).

5.5.1. BIODEGRADAÇÃO DO PVC

Tratamento de recipientes de PVC, com cultura mista de bactérias, mostraram que estas podem atacar e colonizar a superfície do PVC, desenvolvendo considerável resistência à ação de certos bactericidas (VESS et al., 1993). Neste caso, a microscopia eletrônica de varredura revelou dois fatos: adesão bacteriana e formação de material extracelular com células embebidas, presentes na superfície polimérica (VESS et al., 1993). Os danos causados às propriedades mecânicas não são necessariamente devido à penetração dos microrganismos na superfície polimérica, mas podem ser devido à migração de aditivos e monômeros para a superfície do polímero, servindo como fonte de alimentos para os microrganismos aderidos à superfície. Este tipo de interação é o que ocorre comumente, com produtos de PVC, como no caso das cortinas de boxes de banheiros, por exemplo. A perda de plastificantes ou aditivos da matriz polimérica leva ao enrijecimento do polímero, perda de estabilidade mecânica e perda da função de barreira contra a água (FLEMING, 1998).

5.5.2. BIODEGRADAÇÃO DO PCL

Polímeros biodegradáveis, biocompatíveis, não-tóxicos e sintéticos, tais como a poli(ϵ -caprolactona) são completamente degradáveis no organismo pela interação com enzimas e células. A degradação enzimática do poliéster, primariamente envolve a hidrólise da cadeia polimérica, dependendo das propriedades microscópicas e macroscópicas, tais como a estrutura química, massa molar, morfologia, tamanho e espessura da amostra (WU et al., 1998). Processos degradativos de PCL pelo fungo *Aspergillus niger*, em meio sólido, foram verificados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentando pequenos buracos formados no filme ao longo do micélio. Pequenos buracos foram formados por toda a superfície do filme quando o processo degradativo foi ocasionado apenas por enzimas (KIM et al, 1995).

Alguns estudos de biodegradação de filmes PCL enterrados em solo com lodo ativo, apresentam uma significativa biodegradação do PCL, com diminuição

de massa, indicando mecanismo de quebra das cadeias macromoleculares. Estes estudos ainda mostraram que a hidrólise abiótica ocorre mais devagar, devido a hidrofobicidade do polímero (AMASS et al., 1998).

Polímeros biodegradáveis naturais, como o amido e a celulose, podem ser processados com outros materiais plásticos sintéticos e usados como suplemento de blendas sintéticas e polímeros microbianos, com a finalidade de facilitar o ataque microbiano e a biotransformação (AMASS et al., 1998).

Alguns estudos revelaram que a enzima lipase de *Pseudomonas sp.* foi capaz de acelerar a biodegradação do PCL e indicam que a biodegradação enzimática acontece na superfície do polímero, devido à dificuldade da enzima hidrofílica interagir com a cadeia do polímero hidrófobo (WU & GAN, 1998).

Em outros estudos de degradação do PCL, utilizando um consórcio de bactérias anaeróbias, foi constatado que o poliéster sintético sofreu degradação, perdendo massa (ABOUD-ZEID et al., 2001).

Filmes de PCL em três tipos de águas naturais apresentaram, aumento da biodegradação com o tempo, alcançando 80% de degradação em 28 dias em água doce de rio, lago e em água do mar e do mar de enseada. A porcentagem da biodegradação diminui na seguinte ordem: água do mar de enseada > água doce de rio > água doce de lago > água do mar (Oceano Pacífico). Sugeriu-se que os filmes de PCL foram completamente hidrolizados em água pela ação das enzimas despolimerases extracelulares, de microrganismos degradadores do PCL (KASUYA et al., 1998).

5.6. MICRORGANISMOS POTENCIALMENTE DEGRADADORES DE MACROMOLÉCULAS

5.6.1. *Phanerochaete chrysosporium*

O fungo basidiomiceto, denominado de fungo da podridão branca, *Phanerochaete chrysosporium* possui grande habilidade de degradar uma variedade de poluentes recalcitrantes (persistentes no meio ambiente). São os maiores degradadores de lignina na natureza. A lignina, componente estrutural

principal da madeira, é um polímero de subestruturas de fenilpropano, derivada de precursores fenólicos, via reações radicalares (THOMAS et al, 1992). Culturas de *Phanerochaete chrysosporium* apresentam crescimento significativo, dentro de condições que permitem a produção de enzimas ligninolíticas, degradando ligninas cloradas em efluentes de papel moído, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, corantes, inseticidas, herbicidas, fenóis e bifenil policlorados (MARTINS et al., 2001). Seu sistema celulolítico consiste de endoglucanases, exocelobiohidrolases e β -glicosidases (LYMAR et al., 1995).

5.6.2. *Aspergillus fumigatus*

Aspergillus fumigatus é um fungo mitospórico, freqüentemente encontrado no meio ambiente (WEIG et al., 2001). Cresce em glicose, maltose, sacarose, lactose, celulose, inulina, amido, caseína, peptona, uréia ou cianamida. Ele é conhecido por degradar PVC com plastificante e DDT, e por produzir algumas enzimas como amilase, lipase, e fosfatase (KIM et al., 2000). A enzima despolimerase extracelular produzida pelo fungo, possui atividade altamente hidrolítica sobre o poliéster biodegradável poli(hidroxibutirato) (PHB), conhecida como PHB despolimerase. Alguns poliésteres sintéticos tais como poli(propiolactona) (PPL) e polietileno adipato (PEA) são suscetíveis à hidrólise enzimática pela PHB despolimerase, porém, outros poliésteres sintéticos alifáticos como poli-4-butirolactona (PBL), poli-5-valerolactona (PVL) e poli-6-caprolactona (PCL) não são suscetíveis à PHB despolimerase (SCHERER et al., 1999).

Alguns estudos indicam que, uma espécie albina de *Aspergillus fumigatus* assimila hidrocarbonetos e exibe potencial crescimento, causando corrosão em tanques de combustível de aviões supersônicos, tanques de óleo diesel e tanques de refinaria de petróleo (THOMAS et al., 2001; BENTO & GAYLARDE, 2001).

Outros estudos com *A. fumigatus* em amostras de polihidroxibutirato-co-valerato - P(3-HB-co-3-HV) em meio mineral, apresentam perda de 50% de massa em 44 dias, exibindo degradação rápida. Microfotografias destas amostras apresentaram, após 18 dias de biotratamento, crateras de vários diâmetros, que,

eventualmente se transformaram em buracos. Através das micrografias pode-se observar claramente, que a degradação microbiana ocorreu na superfície do poliéster (RENSTAD et al., 1999).

Estudos de biodegradação de filmes de PHB apresentam resultados de crescimento efetivo de *A. fumigatus*, formando colônias na superfície polimérica, durante 28 dias, a 37°C. Muitos fungos que formam colônias na superfície polimérica são conhecidos por desenvolver estruturas diferenciadas presas às hifas em meio artificial, como exemplo, em polímeros sintéticos. Fungos que formam estruturas diferenciadas presas às hifas na superfície de filmes de Sky-Green (SG) (poliéster sintético alifático) e Mater-Bi (MB) (polímero biodegradável, cuja matéria prima é amido), facilitam a sua fixação na superfície polimérica (KIM et al., 2000).

5.7. MÉTODOS PARA ESTUDOS DE POLÍMEROS E BLENDA

Os métodos mais comumente empregados para avaliar a biodegradabilidade de polímeros, são:

- Plaqueamento em ágar, que consiste de inoculação de espécies de microrganismos, na presença do polímero, sob condições favoráveis de crescimento. Remoção das espécies e teste para verificação de mudanças nas propriedades físicas ou químicas do material polimérico (KUMAR et al., 1983);
- Marcação com ^{14}C radiativo, que distingue o CO_2 produzido no metabolismo do polímero, do CO_2 gerado por outras fontes de C no solo;
- Enriquecimento do solo para isolar espécies que crescem sobre o polímero;
- Teste "in vitro", que envolve dois métodos biológicos quantitativos: a respirometria, onde a atividade do microrganismo é medida através da absorção de O_2 e a perda de massa da amostra (KUMAR et al., 1983).

Atualmente, tem se empregado medidas de força tênsil do polímero e medidas do conteúdo de plastificante de certos polímeros após o tratamento microbiano, para avaliar as mudanças nas propriedades do polímero (YABANAVAR & BARTHA, 1994).

Outro método empregado na avaliação da biodegradabilidade de plásticos é o teste de zona clara em meio ágar sólido (AUGUSTA et al., 1993). O meio sólido contém partículas de polímeros suspensos e o inóculo de uma espécie de bactéria. A formação de uma zona clara, distinta, circular e reprodutível, em forma e área, indicam a degradação do polímero em moléculas menores e solúveis ao redor da colônia. Este processo depende da excreção de enzimas extracelulares, da sua difusão através do meio e da interação entre as enzimas e o polímero (AUGUSTA et al., 1993). Esta interação não só está relacionada à fenômenos superficiais, tais como a adesão, bem como à conversão química propriamente dita (AUGUSTA et al., 1993). A adesão da bactéria a superfícies (PVC, TEFLON) torna-se um fator de proteção da bactéria ligada, que contrabalança o efeito esperado pela ação de certos bactericidas (VESS et al., 1993). A interação de microrganismos com materiais de embalagens de PVC se deve à sua hidrofobicidade, atividade lipolítica e a capacidade de adesão, o que pode ser a causa do mau cheiro de certas garrafas de água mineral (GUERZONI et al., 1994).

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

5.7.1. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO, COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Esta técnica tem sido muito aplicada na investigação estrutural de matrizes poliméricas submetidas a diferentes tratamentos: térmicos, fotoquímicos e biológicos.

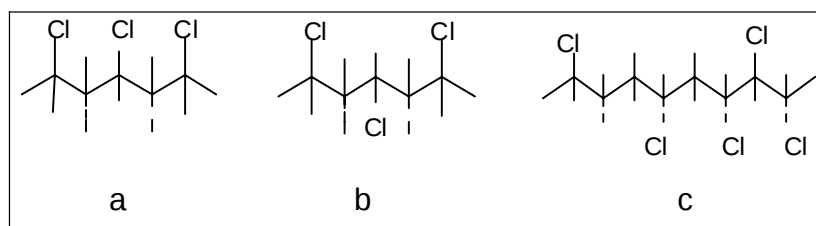
O exame preliminar de um espectro, é usualmente baseado nas faixas de infravermelho mais importantes. As duas faixas mais importantes para a realização desse exame estão compreendidas entre 4000 a 1300 cm^{-1} e 900 a 650 cm^{-1} . Nestas regiões ocorrem as absorções correspondentes a grupos funcionais importantes como hidroxilas, carbonilas, grupos cianos e nitros.

A região intermediária do espectro correspondida entre 1300 a 900 cm^{-1} é conhecida como a região de "impressão digital" da macromolécula. Esta faixa de número de onda é de suma importância na determinação estrutural, desde que comparada a outras faixas de números de onda do espectro.

As regiões e os correspondentes grupos e características das bandas, são informações que se encontram tabeladas. A cada banda corresponde um grupo funcional ou características importantes sobre a molécula como deformações, estiramentos e vibrações. A análise do PVC está baseada na sensibilidade das vibrações de estiramento C-Cl, características dessa molécula estão situadas entre 604 a 638 cm^{-1} . Esta informação, somada as demais, permite a investigação de possíveis modificações estruturais do PVC, após ser submetido a tratamentos específicos.

Atualmente, a espectroscopia no infravermelho tem sido muito utilizada, principalmente a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para avaliar mudanças conformacionais em matrizes poliméricas de PVC plastificado (BELTRÁN & MARCILLA, 1997). O infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é um método de caracterização de polímeros que fornece espectros com melhor resolução e atualmente tem sido muito empregado na caracterização de filmes poliméricos foto e biodegradados (XU & GU, 1995).

A macromolécula de PVC apresenta uma variedade de estruturas conformacionais (isômeros rotacionais) dentro das três configurações espaciais existentes nesse polímero, conforme o esquema 6:



Esquema 6. Estereoconfiguração da molécula de PVC. a = isotática, b = sindiotática e c = atática.

O PVC pode ser constituído de duas fases: cristalina (seqüências longas sindiotáticas, zig-zag planar) e amorfa (seqüências curtas, zig-zag planar). No caso do PVC comercial, que é uma matriz essencialmente amorfa, com configuração atática, os segmentos de cadeia são curtos e consequentemente aparecem novas freqüências de vibração (espécies A_1 e B_1 , referentes a diferentes espécies de simetria do grupo pontual C_{2v} - zig-zag). Estas são determinadas pelas interações intercadeias entre unidades de meros adjacentes e pela fase relativa das vibrações em cada unidade (0 e π). Sendo que as vibrações ν (CCI) em uma unidade de repetição teriam um efeito independente do mesmo, na unidade adjacente. Surgem, então freqüências ν (CCI) não perturbadas, diferentes das freqüências das espécies A_1 e B_1 .

A presença de segmentos curtos de cadeia é o resultado de rotações ao redor das ligações C-C que produzem quebras da conformação zig-zag estendida. Estas deformações na cadeia podem ser o resultado, tanto do entrelaçamento de cadeias como da quebra da estereorregularidade, gerando novas estruturas isoméricas rotacionais (KRIMM et al., 1963). Em compostos modelos contendo cloro na sua estrutura, a freqüência ν (CCI) é determinada pela natureza dos substituintes nas posições trans, em ambos os lados da ligação C-Cl. Sendo assim, os modos ν (CCI) são caracterizados como S_{HH} , S_{HC} ou S_{CC} . Há

evidências de que a frequência S_{HH} depende da conformação do esqueleto carbônico local na vizinhança da ligação C-Cl. A frequência S_{HH} está associada com a forma zig-zag planar da cadeia e a S'_{HH} está relacionada com o esqueleto carbônico formado. As bandas a 540 e 588 cm^{-1} podem estar associadas com modos terciários de estiramento C-Cl. A região de estiramento C-Cl no infravermelho (600-700 cm^{-1}) mostra evidências de conformações locais de cadeia, existentes na vizinhança da ligação C-Cl.

A tabela 1 apresenta os números de onda dos máximos de absorção do PVC sólido no IR e atribuições dos modos normais de vibração, como valores referenciais (KRIMM, et al., 1963).

Tabela 1. Números de onda dos máximos (cm^{-1}) das bandas de absorção no infravermelho do PVC e atribuições dos modos normais de vibração (KRIMM et al., 1963).

Literatura - $\nu \text{ cm}^{-1}$	Atribuição
2970	$\nu (\text{CH}) A_1 \text{ e } B_1$
2930	$\nu_a (\text{CH}_2) B_1$
2910	$\nu_s (\text{CH}_2) B_1$
1438	$\delta (\text{CH}_2)$
1428	$\delta (\text{CH})$
1338	$\delta (\text{CH}) A_1$
1258	$\delta (\text{CH}) B_1$
1195	$\nu + (\pi) B_2$
1090	$\nu (\pi/2) B_1$
970	$\gamma_r (\text{CH}_2) A$
960	$\gamma_r (\text{CH}_2) B_1$
840	$\gamma_r (\text{CH}_2) B_2$
835	$\gamma_r (\text{CH}_2) B_2$
693	$\nu (\text{CCl}) S_{\text{HC}} (A)$
638	$\nu (\text{CCl}) S'_{\text{HC}} (A)$

615	ν (C-Cl) S_{HH} (A)
604	ν (C-Cl) B_1

As atribuições são:

ν : modo normal de vibração de estiramento; δ : deformação; γ_r : "rocking", a: assimétrico; s: simétrico; A, A_1 , B_1 e B_2 : referem-se a diferentes espécies de simetria do grupo pontual C_{2v} (zig-zag).

Filmes de PVC fotodegradados apresentam no infravermelho mudanças na faixa de 1800 à 1600 cm^{-1} , relativas ao aparecimento de polienos e grupos carbonílicos. FTIR determina a presença e concentração de carbonilas a 1720 cm^{-1} (ANTON-PRINET et al., 1998).

FTIR é empregado em estudos de miscibilidade de blendas poliméricas tais como: polihidroxibutirato-co-polihidroxivalerato (PHB-co-PHV) com 8% de hidroxivalerato e poli(cloreto de vinila) (PVC), apresentando bandas de estiramento da carbonila na faixa de 1722 e 1740 cm^{-1} , relativos às fases cristalina e amorfa, respectivamente. Verificou-se, neste estudo, um aumento da largura da banda da carbonila, com aumento do conteúdo de hidroxivalerato (de 8 para 19%) no copolímero PHB-HV, não havendo alterações da posição do máximo da banda.

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

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

FTIR é uma técnica sensível à pequenas mudanças na matriz polimérica, um sistema muito complexo, contendo regiões amorfas e cristalinas. Sendo assim, tratamentos físicos ou químicos aplicados a um polímero, podem induzir mudanças estruturais a serem detectadas através do FTIR.

Segundo a literatura, o PCL apresenta algumas bandas de absorção no infravermelho, relevantes para a caracterização do polímero e suas mudanças (KARAL et al., 1997). O PCL é constituído de duas fases: amorfa e cristalina. Bandas na faixa $1735\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ indicam grupos em regiões amorfas e bandas em $1720\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ indicam grupos em regiões cristalinas do PCL. (HONDA & OSAWA, 2002). Espectros no infravermelho com Transformada de Fourier mostraram que, filmes de blendas PVC/PCL 2:1 são essencialmente amorfos e a miscibilidade em estado amorfo resulta na interação específica entre os dois polímeros (KARAL et al., 1997).

Espectros FTIR de filmes de PCL apresentaram antes e após a imersão do filme em chorume, bandas na região de $3400\text{-}3200$ e $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. Após a imersão do filme em chorume, apareceu uma banda larga na região de $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de grupos hidroxilas. Foi verificado o aparecimento de uma banda à 1554 cm^{-1} , indicando íon carboxila. Os resultados sugeriram que as mudanças espectrais observadas, devem-se a fragmentos pequenos de PCL hidrolizado e algumas proteínas formadas por microrganismos, que persistiram na superfície polimérica (HONDA & OSAWA, 2002).

5.7.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL (UV-Vis).

Espectros de U.V., de filmes de PVC irradiados por fonte de UV, mostraram o aparecimento de bandas a 292, 282, 273, 266 e 242 nm, indicando presença de políenos com comprimentos de cadeia curtos, de cerca de 2 a 4 unidades no polímero (JIAN et al., 1991).

Quando o PVC é fotodegradado, na presença de ar, suas moléculas reagem com o oxigênio aumentando o conteúdo de grupos carbonilas

rapidamente, enquanto o conteúdo de hidroperóxido diminui pela ação do U.V. (JIAN et al., 1991).

Há trabalhos que indicam que apenas uma fração de polienos excitados induzem a degradação do PVC, primariamente pela fotoclivagem da ligação alílica C-Cl e também pela presença de carbonilas presas à cadeia, como defeitos estruturais (JIAN et al., 1991; DECKER & BALANDIER, 1999; IVAN et al., 1989).

5.7.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

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

O uso do MEV para examinar as superfícies das amostras, pode revelar importantes detalhes sobre a maneira como as células microbianas aderem à superfície do polímero (CARR et al., 1996). Fotomicrografias eletrônicas de varredura de filmes de PVC irradiados com UV, revelaram mudanças significativas de sua superfície, tais como a presença de bolhas e vesículas, atribuídas à eliminação de HCl da matriz, durante a fotodegradação (KACZMAREK, 1996). MEV de amostras de PVC expostas ao tempo, em outdoors, durante 11 anos, apresentaram sua superfície alterada pela presença de irregularidades ou grãos, atribuídos à perda de HCl do PVC, semelhantes aos observados em PVC exposto ao arco de mercúrio (1000 horas) (CARLSSON et al., 1998). Filmes finos ($\cong 30 \mu\text{m}$) de PVC (sem aditivos) submetidos ao tratamento biológico, em chorume (líquido residual escuro, rico em microflora, coletado em lixões municipais), apresentaram numerosas bolhas em sua superfície, verificadas através de MEV (MARTINS - FRANCHETTI et al., 1999). Alguns estudos com filmes de PCL irradiados, apresentaram microfotografias (MEV) com esferas harmônicas, revelando sua cristalinidade em forma de géis. Filmes sem irradiar, apresentaram a superfície lisa, sendo esta atribuída às regiões amorfas.

Estudos posteriores desses filmes com enzimas apresentaram diminuição da massa molar, rugosidade na superfície do filme e aumento dos buracos (DARWIS et al., 1998).

Tendo em vista a importância de se caracterizar os filmes poliméricos após diferentes tratamentos, pretende-se utilizar os métodos descritos aqui, na caracterização de filmes de blendas de PVC/PCL.

6. OBJETIVOS

Este projeto tem por objetivo investigar a fotodegradação, termodegradação e biodegradação de blendas de PVC/PCL na forma de filmes, através de medidas de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia UV-Visível e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

7. MATERIAL E MÉTODOS:

7.1. MATERIAL:

➤ **Polímeros:**

PCL: Poli- ϵ -caprolactona (da Solvay – CAPA 6800) - $\overline{M_w} \cong 85.000$ g/mol,
Tg: -71°C, Tm: 60°C

PVC: poli(cloreto de vinila) (Norvic-SP – 700HP)- $\overline{M_w}$: 145636 g/mol,
Tg: 82°C

➤ **Solvente:** Dicloroetano, P.A., marca Synth

➤ **Microrganismos:** fungos de solo, (CCB) da seção de Micologia e Liquenologia do Instituto de Botânica – SP

CCB478 – *Phanerochaete chrysosporium* Burds
Aspergillus fumigatus

➤ **Meios de cultura:** Sabouraud (SD) e Malte – líquido: 10g/L peptona (Difco), 40g/L glucose e 20g/L malte

➤ **Fonte UV:** Lâmpada de mercúrio comum, 400 W, sem o invólucro de vidro

➤ **Fonte de calor:** Estufa com temperatura controlada dos filmes

7.2. MÉTODOS

7.2.1. PREPARO DOS FILMES

Os filmes e blendas poliméricas foram obtidos pela evaporação de soluções diluídas de 1,2-dicloroetano ("casting"), ou seja, 200 mg de pó de PVC ou PCL em 15 mL de 1,2-dicloroetano a 60°C, com constante agitação manual durante 1 hora. Depois, foram colocados em placa Petri de vidro, plana, onde secaram à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) para evaporação do solvente e secagem do filme, durante 2 dias. Os filmes assim obtidos foram mantidos em dessecador a vácuo durante mais 48 horas (esquema 7).

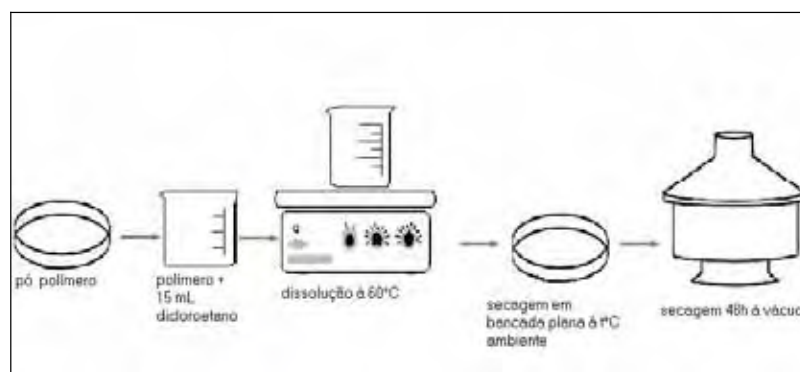
Em seguida foram recortados em discos de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro, para posterior utilização nos diferentes tratamentos microbianos, mantendo sempre um filme como original (controle).

Os filmes de PVC originais são transparentes e medem 40 µm de espessura, medidos com micrometro da marca Mitutoyo.

Os filmes de PCL obtidos são opacos, medindo 40 µm de espessura.

As blendas PVC/PCL 1:1 originais, são transparentes e flexíveis.

Os filmes das blendas PVC/PCL 3:1 originais, são transparentes e flexíveis, porém, menos flexíveis que a blenda PVC/PCL 1:1.



Esquema 7- Preparo dos filmes PVC, PCL e blendas PVC/PCL 1:1 e PVC/PCL 3:1.

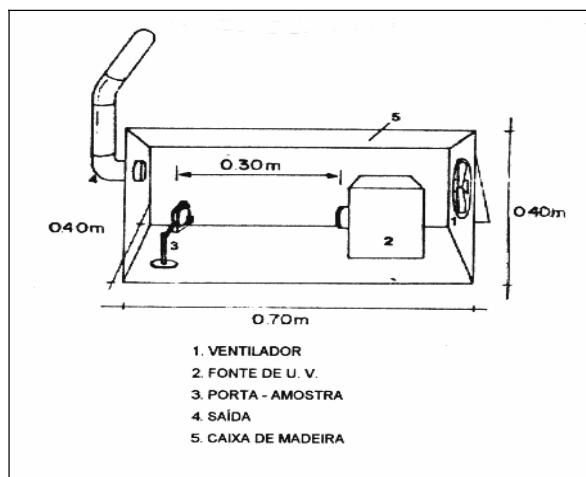
7.2.2. TRATAMENTO TÉRMICO:

Os filmes de PVC, PCL e blendas foram termicamente tratados em uma estufa de alta potência a 130°C, durante 1 hora. Esta temperatura foi escolhida após várias medidas preliminares em diferentes temperaturas.

7.2.3. FOTOTRATAMENTO

Uma fonte de luz UV (400W) foi colocada em um sistema fechado com ventilação e exaustão apropriados. Enquanto se procedeu a radiação, durante 10 horas, a ventilação e exaustão permaneceram constantemente funcionando, próximo à amostra. As amostras dos filmes PVC, PCL e blendas foram devidamente colocadas em anéis (aros) encaixáveis (feitos de tubos de PVC), a uma distância de 30 cm da fonte (esquema 8).

Filmes de PVC, PCL e as blendas dos respectivos polímeros foram fototratados por irradiação de UV com lâmpada de mercúrio de 400 W, por um período de 10 horas.

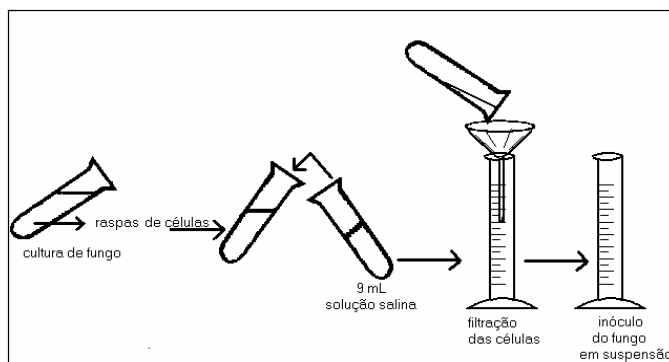


Esquema 8- Fototratamento dos filmes PVC, PCL e blendas.

7.2.4. PREPARO DA SUSPENSÃO DOS FUNGOS

Os fungos (*Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus*), foram repicados e semeados em tubos de ensaio inclinados, a temperatura ambiente, para crescimento.

A suspensão foi obtida adicionando-se 9,0 mL da solução salina 0,85% (m/v) e em seguida filtrada com auxílio de um funil com lã de vidro. O filtrado obtido, contendo esporos do fungo, foi utilizado como inóculo (esquema 9):



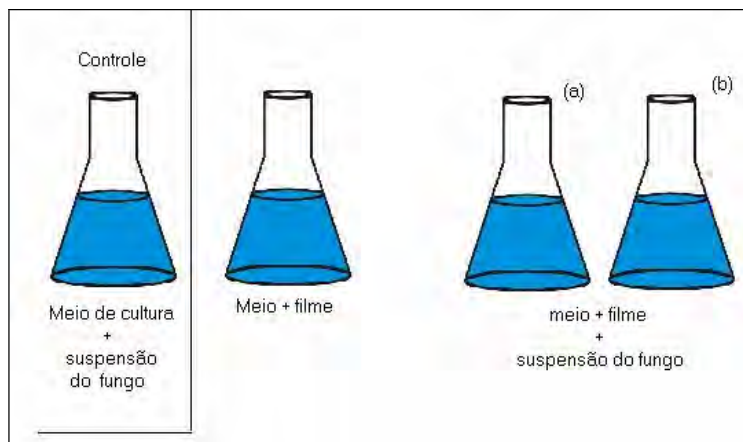
Esquema 9- Obtenção do inóculo do *Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus*.

7.2.5. TRATAMENTO MICROBIANO EM MEIO LÍQUIDO

O meio de cultura Saboraud, com malte líquido foi colocado em erlenmeyers de 50 mL, que foram esterilizados. Em seguida, foi adicionado o inóculo do fungo em suspensão, que cresceu durante 7 dias, em uma estufa a 32°C. Depois, as amostras em duplicatas dos polímeros descritos, foram adicionadas neste meio de cultura, contendo suspensão dos fungos de solo, previamente crescidos, formando um biofilme microbiano (esquema 8), mantendo um filme no meio líquido sem fungo, como controle e um erlenmeyer com o fungo crescido sem o filme, também como controle.

As amostras foram mantidas em estufa a 32°C, durante 4 meses. Após este tratamento, os filmes foram retirados, lavados rigorosamente com água destilada, secos em papel de filtro e em seguida colocados em dessecador a vácuo por 24 horas.

Esses filmes foram submetidos a diferentes métodos de análises estruturais e morfológicas e comparados com o filme original.



Esquema 8- Suspensão do fungo em meio líquido.

7.2.6. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO – FTIR

Os filmes originais, fototratados, biotratados, termotratados, termo/biotratados e foto/biotratados foram medidos por FTIR, em espectrofotômetro IR com Transformada de Fourier, marca Shimadzu, modelo FTIR – 8300, com resolução 4 cm^{-1} .

Foram realizados espectros de filmes sobrepostos para melhor visualização e os espectros diferenciais, para maior clareza das pequenas diferenças existentes entre os filmes tratados e o original. Serão apresentados todos os espectros medidos, mas serão discutidos os espectros diferenciais, por mostrarem melhor as diferenças entre os filmes tratados em relação ao original.

Outro método de análise de infravermelho empregado aqui foi o do padrão interno, que consiste em medir a relação de intensidades de absorção entre cada banda (I_v) e uma banda (I_o) como padrão interno. No caso do PVC, esta banda é de 1253 cm^{-1} , escolhida como padrão interno, pois se mantém inalterada em quase todos os espectros de infravermelho do PVC. Os valores de números de onda desta tabela não são exatamente iguais aos da tabela 1 (da literatura). Estes valores (da literatura) se referem ao PVC sólido parcialmente cristalino (com algum grau de cristalinidade), portanto de estereoconfiguração diferente da dos filmes de PVC (amorfo), empregados neste trabalho.

A banda 2864 cm^{-1} refere-se à banda interna escolhida para o PCL e para as blendas, por ser a banda que menos se altera após os tratamentos.

As tabelas 2,3,4,5,6,7 e 8 correspondentes a cada espectro, estão apresentadas no final, como apêndices. Estas tabelas comparam as relações de intensidade entre as diferentes bandas, e um padrão interno, nos filmes originais e tratados.

7.2.7. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL

Os filmes obtidos foram medidos por absorção óptica em espectrofotômetro UV-Visível de marca Shimadzu, modelo UV-2401PC, na faixa de 200 a 800nm.

7.2.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para análise por MEV, os filmes foram preparados como segue: recortou-se um pedaço do filme original e dos filmes fototratados, termotratados, biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados, os quais foram acoplados sobre suportes de alumínio e recobertos com ouro, em câmara de vácuo, utilizando o metalizador MED 010, Marca Balzers, com "sputtering".

As microfotografias eletrônicas de varredura dos filmes PVC, PCL e blendas PVC/PCL 1:1 e PVC/PCL 3:1 originais e tratadas, foram registradas num microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss DSM 940-A, à 5KV (ESALQ-USP-Piracicaba).

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1. Espectroscopia de absorção no UV-Visível

Com a finalidade de investigar as mudanças estruturais dos filmes poliméricos após o foto, termo e biotratamento, foi utilizada a espectroscopia de absorção no UV-Visível.

Foram realizados pré-tratamentos (foto e termo) antes do biotratamento, com o objetivo de verificar os efeitos da luz e do calor no processo da biodegradação.

8.1.1. Filmes de PVC fototratados, termotratados, biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium* / *Aspergillus fumigatus*.

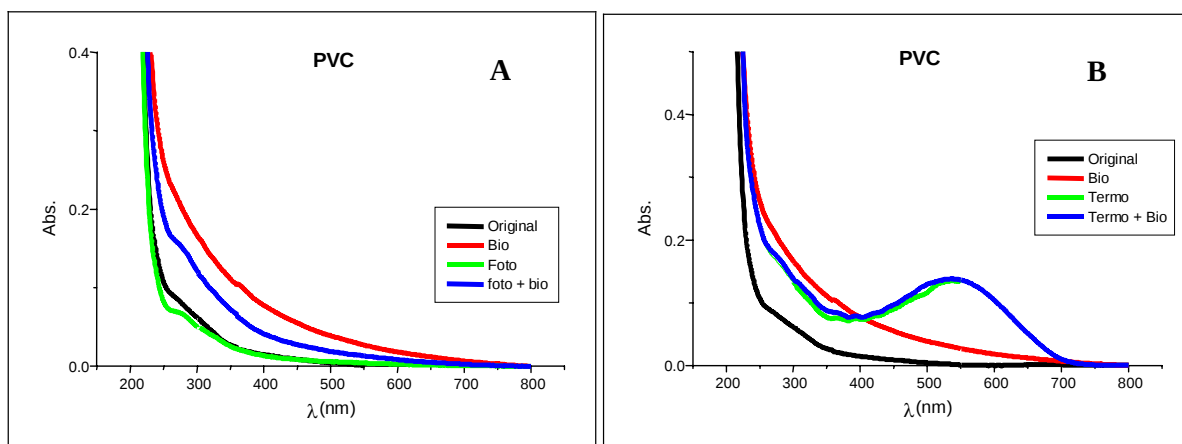


Figura 2- Espectros de absorção UV-Vis de filmes de PVC.

As mudanças observadas nestes espectros UV-Vis estão apresentadas na tabela 2:

Tabela 2: Mudanças espectrais no UV-Vis dos filmes de PVC.

PVC	λ (nm)	atribuição
original	-----	-----
fototratado	250-300	C=O
termotratado	450-600	C=C
biotratado	-----	-----
foto/biotratado	250-300	C=O
termo/biotratado	450-600	C=C

Após o termotratamento, os filmes apresentaram coloração violeta. O fototratamento causou aos filmes de PVC uma coloração levemente amarelada e o biotratamento não alterou a transparência do filme.

Os filmes de PVC apresentaram uma aparente rigidez.

Após os diferentes tratamentos, os filmes de PVC mantiveram a espessura e a massa.

Na figura 2-A, o espectro do filme de PVC original e biotratado não mostra bandas de absorção. O espectro do filme de PVC fototratado e foto/biotratado apresenta uma banda na faixa de 250-300 nm, indicativa da presença de carbonila na matriz do PVC.

Na figura 2-B, pode-se observar a presença de uma banda alargada na faixa de 450-600 nm, dos filmes termo e termo/biotratados, atribuída ao aparecimento de seqüência de polienos na matriz polimérica. Estes mesmos filmes apresentaram bandas na faixa de 250-300 nm, indicativas da presença de carbonilas nas cadeias macromoleculares.

Os espectros UV-Vis destes filmes, mostraram que:

O filme de PVC sob radiação UV sofre alteração em sua cadeia: presença de carbonilas.

O tratamento duplo: UV e fungo leva ao aparecimento de carbonilas na cadeia.

O filme de PVC termotratado sofre desidrocloração, formando polienos na cadeia.

O tratamento duplo: calor e fungo, também mostra a presença de polienos na cadeia.

Estes resultados sugerem que o mecanismo de reações fotodegradativas é diferente do mecanismo de reações termodegradativas: os produtos em cada caso são diferentes.

8.1.1.2. Filmes de PVC originais, biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Aspergillus fumigatus*.

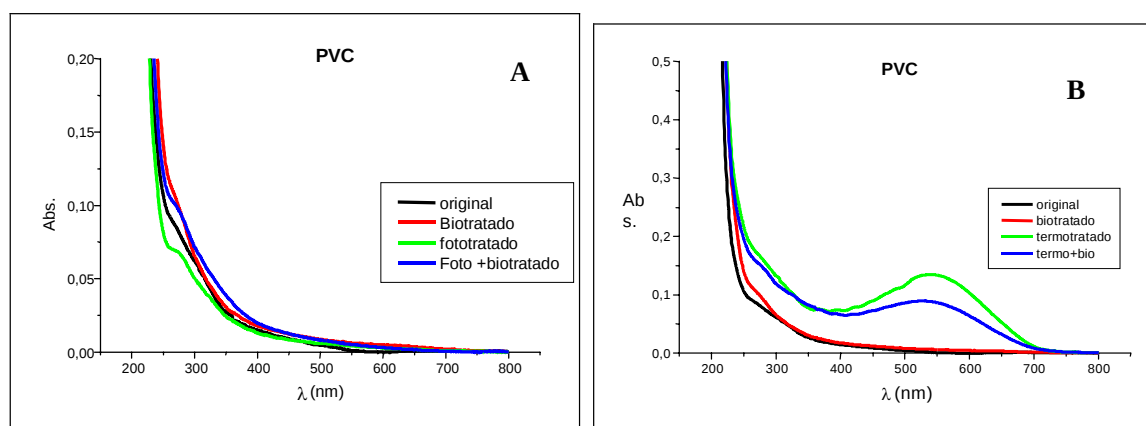


Figura 3- Espectros de absorção UV-Vis de filmes de PVC:

As mudanças observadas nestes espectros UV-Vis estão apresentadas na tabela 3:

Tabela 3: Mudanças espectrais no UV-Vis dos filmes de PVC:

PVC	λ (nm)	atribuição
original	-----	-----
fototratado	250-300	C=O
termotratado	400-700	C=C
biotratado	-----	-----
foto/biotratado	250-300	C=O
termo/biotratado	400-700	C=C

Os filmes de PVC após o biotratamento, apresentaram a mesma espessura e massa do filme original, mantendo também a coloração.

A figura 3-A mostra uma banda alargada na faixa de 250-300 nm, dos filmes fototratados e foto/biotratados, indicativas da presença de carbonila nas cadeias macromoleculares.

Na figura 3-C, observa-se a presença de uma banda alargada na faixa de 400-700 nm, dos filmes termotratados e termo/biotratados, atribuída ao aparecimento de seqüência de polienos na matriz polimérica.

Estes espectros mostraram que:

O tratamento duplo: UV e fungo, parece haver um sinergismo dos dois tratamentos aplicados: pré-tratamento com UV e subsequente tratamento com *Aspergillus fumigatus*.

O tratamento duplo: calor e fungo parece ser menos eficiente para provocar mudanças do que apenas o tratamento com calor (intensidade da banda na faixa de 400-700 nm, figura 3-B).

A associação de 2 fungos: *Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus* foi mais eficiente no caso do duplo tratamento termo/bio do que a utilização apenas, do fungo *Aspergillus fumigatus* (Figuras 2B e 3B).

8.1.2. FILMES DE PCL

8.1.2.1. Filmes de PCL fototratados, termotratados, biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium*/Aspergillus fumigatus.

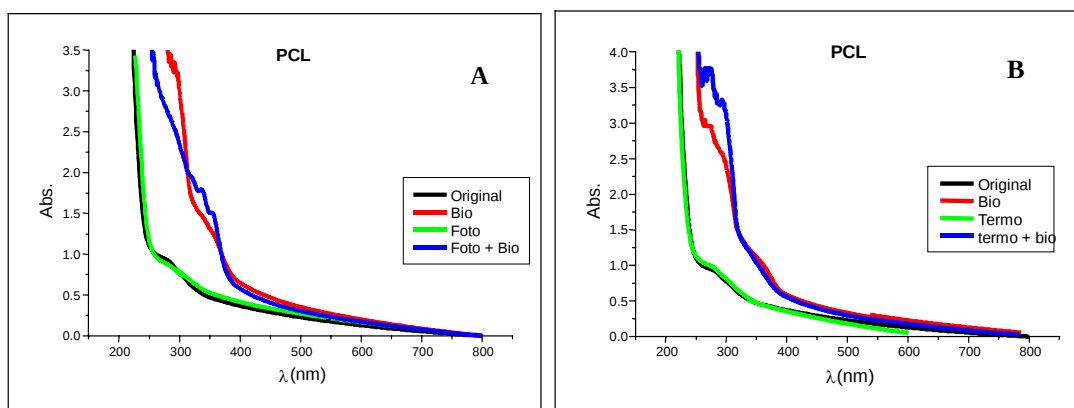


Figura 4- Espectros de absorção UV-Vis.de filmes de PCL:

As principais mudanças observadas nestes espectros UV-Vis estão apresentadas na tabela 4:

Tabela 4: Mudanças espectrais no UV-Vis dos filmes de PCL.

PCL	λ (nm)	atribuição
original	230-300	C=O
fototratado	230-300	C=O
termotratado	230-300	C=O
biotratado	300-360	C=O
foto/biotratado	300-370	C=O
termo/biotratado	300-340	C=O

Após o termotratoamento, os filmes apresentam-se transparentes e após o biotratamento, apresentam-se amarelados. Os filmes fototratados apresentaram-se opacos.

Os filmes de PCL são bastante flexíveis. Eles mantiveram a espessura, a massa e após os diferentes tratamentos, porém a sua flexibilidade diminuiu.

A figura 4-A mostra semelhança entre os espectros de absorção dos filmes: original e fototratado. Nesta figura, o PCL biotratado apresenta a banda da carbonila deslocada para a região de 300 a 360 nm (deslocamento batocrômico), devido a efeitos de possíveis grupos diferentes acoplados as cadeias macromoleculares, tais como -OH ou -OOH. Observa-se no espectro do filme foto/biotratado, três picos consecutivos na faixa de 300-370 nm, atribuídos à grupos carbonílicos acoplados com diferentes grupos funcionais.

Na figura 4-B, os espectros dos filmes PCL original e termotratado se superpõem e mostram a presença de banda de carbonila de 200-300 nm. Os espectros do PCL biotratados e termo/biotratados, mostram bandas de 300 a 340 nm, atribuídas à presença de carbonila.

Através deste estudo, verifica-se que os dois tratamentos, que geram uma significativa modificação do filme de PCL é o biotratamento e o fototratamento associado ao biotratamento. Cabe salientar aqui, que somente o fototratamento do filme não modificou a absorção do PCL, mas somados os dois tratamentos foto/bio, houve uma alteração significativa do espectro, inclusive com definição de bandas de carbonila, provenientes de diferentes ambientes químicos, nas cadeias macromoleculares. Neste caso, parece haver um efeito sinérgico na modificação do PCL, com a aplicação do duplo tratamento.

8.1.2.2. Filmes de PCL biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Aspergillus fumigatus*.

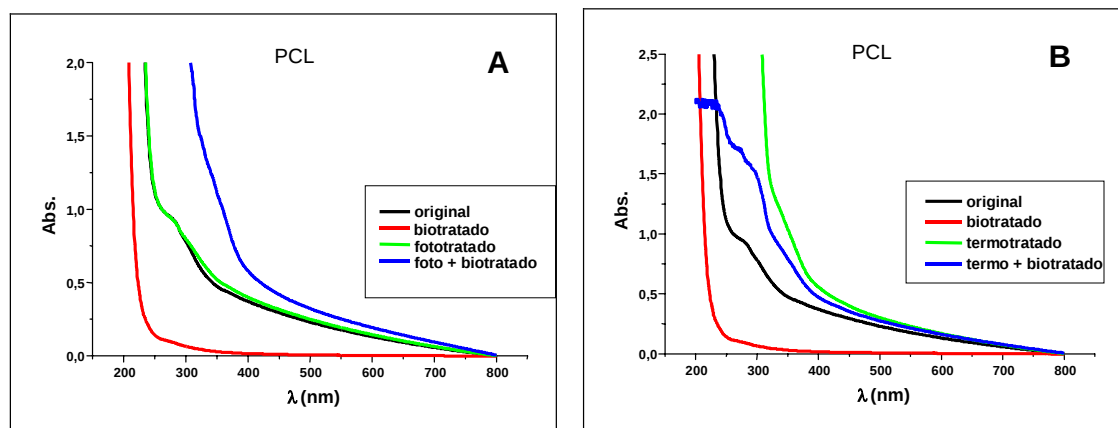


Figura 5- Espectros de absorção UV-Vis.de filmes de PCL:

As mudanças principais observadas nos espectros estão apresentadas na tabela 5:

Tabela 5: Mudanças espectrais no UV-Vis dos filmes de PCL.

PCL	λ (nm)	atribuição
original	230-300	C=O
fototratado	-----	-----
termotratado	-----	-----
biotratado	-----	-----
foto/biotratado	250-300	C=O
termo/biotratado	250-330 e 330-400	C=O

Os filmes de PCL após o biotratamento, apresentaram-se quebrados em pequenos pedaços e amarelados.

A figura 5-A apresenta o espectro do filme de PCL fototratado, semelhante ao original. Verifica-se intensa absorbância no espectro do filme de PCL foto/biotratado, devido a mudança de cor do filme, sugerindo a presença de substâncias do meio impregnadas na matriz polimérica.

Na figura 5-B, observa-se duas bandas nas faixas de 250-330 nm e 330-400 nm do filme termo/biotratado, indicativas de grupos carbonílicos.

Os filmes de PCL biotratados com *Aspergillus fumigatus* mostraram significativa mudança, apresentando-se em pedaços após o tratamento.

Para o PCL biotratado, houve maiores modificações na presença do *Aspergillus fumigatus* apenas, sugerindo a potencialidade deste fungo para degradar este tipo de poliéster. O biotratamento, de modo geral, foi o método mais eficiente para este polímero.

8.1.3. FILMES DE BLENDA DE PVC/PCL 1:1

8.1.3.1. Filmes de blendas PVC/PCL 1:1 fototratados, termotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaette chrysosporium* /*Aspergillus fumigatus*.

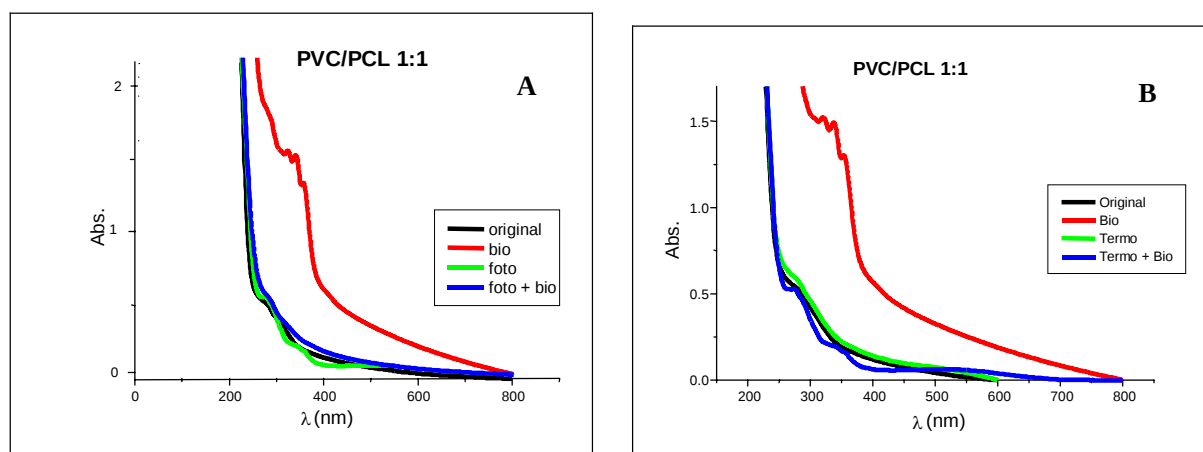


Figura 6- Espectros de absorção UV-Vis. de filmes de PVC/PCL 1:1.

As principais mudanças observadas nestes espectros UV-Vis estão apresentadas na tabela 6:

Tabela 6: Mudanças espectrais no UV-Vis dos filmes de PVC/PCL 1:1.

PVC/PCL 1:1	λ (nm)	atribuição
original	230-270	C=O
fototratado	230-250	C=O
	400-600	C=C
termotratado	230-270	C=O
biotratado	300-360	C=O
foto/biotratado	230-270	C=O
termo/biotratado	260-340	C=O
	400-700	C=C

Após o termotratoamento, os filmes apresentaram-se violáceos e com menor flexibilidade. Sob o fototratoamento, os filmes não apresentaram mudanças físicas aparentemente significativas, enquanto que após o biotratamento, eles apresentaram amarelados.

Os filmes não apresentaram mudança de espessura e massa, após os diferentes tratamentos.

A figura 6-A, o espectro do filme original apresenta uma banda na faixa de 230-270 nm, indicativa de grupos carbonílicos na matriz polimérica. Verifica-se duas bandas no espectro do filme fototratado, na faixa de 230-250nm, atribuída a grupos carbonílicos e na faixa de 400-600 nm, atribuída à absorção de grupos polienos. O espectro do filme foto/biotratado apresenta-se semelhante ao original e o espectro do filme biotratado apresenta três picos consecutivos na faixa de 300–400 nm, indicativos de grupos carbonílicos acoplados com diferentes grupos funcionais na matriz polimérica.

Na figura 6-B, verifica-se os espectros dos filmes originais e termotratoados, superpostos e semelhantes. O espectro do filme termo/biotratado mostra duas bandas alargadas, de 260 a 340 nm, indicativas de grupos carbonílicos e banda na faixa de 400 a 700, indicativa de grupos polienos. O espectro do filme biotratado apresenta três picos consecutivos na região de 300 a 360 nm, indicativos da absorção de grupos carbonílicos

No caso da blenda PVC/PCL 1:1 (Figura 6-A), o biotratamento foi o mais importante dos tratamentos estudados, para produzir mudanças no filme desta blenda. Não ocorreram mudanças no espectro do filme foto/biotratado (Figura 6-A), indicando portanto, que não houve efeito sinérgico ao ser aplicado o tratamento duplo, como no caso do filme de PCL com *Aspergillus fumigatus* e *Phanerochaete chrysosporium* (Figura 4-A).

8.1.3.2. Filmes de blendas PVC/PCL 1:1 biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Aspergillus fumigatus*.

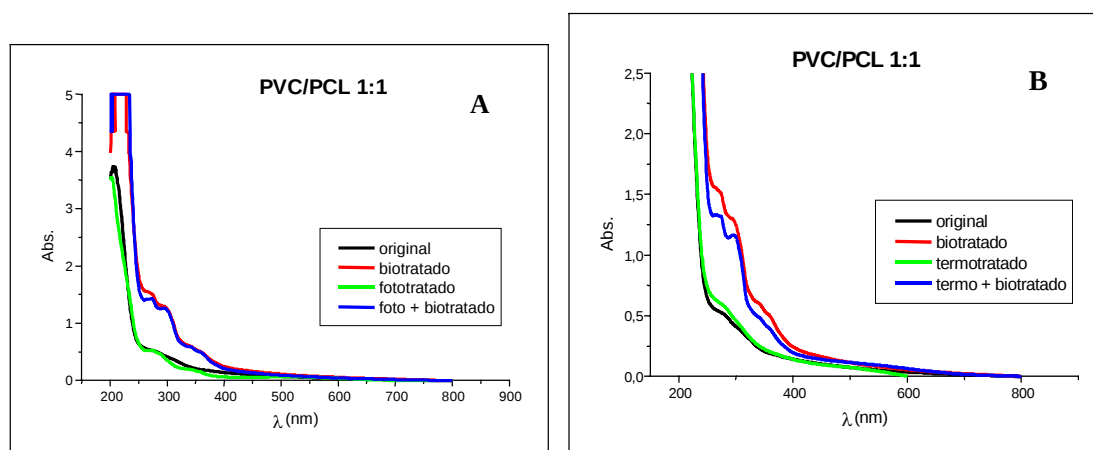


Figura 7- Espectros de absorção UV-Vis.de filmes de PVC/PCL1:1.

As mudanças principais observadas nestes espectros UV-Vis estão apresentadas na tabela 7:

Tabela 7: Mudanças espectrais no UV-Vis dos filmes de PVC/PCL 1:1:.

PVC/PCL 1:1	λ (nm)	atribuição
original	250-350	C=O
tototratado	250-350	C=O
termotratado	250-350	C=O
biotratado	200-300 e 360-380	C=O
foto/biotratado	200-300 e 360-380	C=O
termo/biotratado	270-300 e 300-340	C=O

As da blendas de PVC/PCL 1:1 após o biotratamento, apresentaram-se amareladas, não apresentando mudança de massa nem de espessura após os diferentes tratamentos.

A figura 7-A mostra o espectro dos filmes da blenda biotratados e foto/biotratados semelhantes, apresentando bandas na faixa de 200-300 nm e 360-380 nm, atribuídas à absorção de grupos carbonílicos, com possíveis grupos OH ou OOH ligados à cadeia.

Na figura 7-B, observa-se o filme termotratado semelhante ao original. O espectro do filme da blenda PVC/PCL 1:1 termo/biotratado apresenta duas bandas nas faixas de 270-300 nm e 300-340 nm, indicativas de grupamentos carbonílicos acoplados com diferentes grupos terminais. Verifica-se também uma banda larga na faixa de 400-600 nm, indicativa de políenos.

8.1.4. FILMES DE BLENDA DE PVC/PCL 3:1

Considerando os resultados das blendas 1:1, é interessante mudar a proporção da blenda para observar o efeito de um polímero sobre o outro.

8.1.4.1. Filmes de blendas de PVC/PCL 3:1 fototratados, termotratados, biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium*/Aspergillus fumigatus.

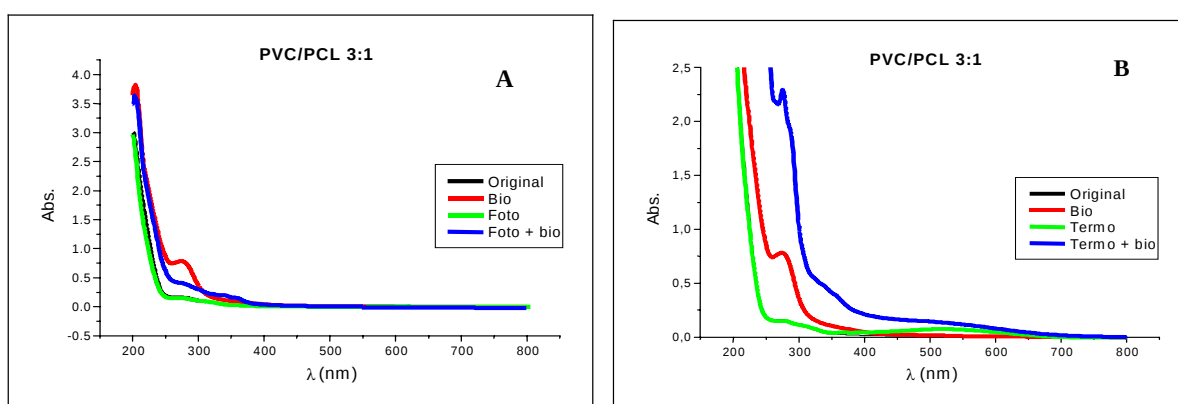


Figura 8- Espectros de absorção UV-Vis de filmes de PCL:

As mudanças principais observadas nestes espectros UV-Vis estão apresentadas na tabela 8:

Tabela 8: Mudanças espectrais no UV-Vis dos filmes de PVC/PCL 3:1.

PVC/PCL 3:1	λ (nm)	atribuição
original	250-300	C=O
fototratado	250-300	C=O
termotratado	250-350	C=O
	400-600	C=C
biotratado	250-380	C=O
foto/biotratado	250-370	C=O
termo/biotratado	300	C=O
	400-600	C=C

Após o termotratamento, apresentaram coloração violácea e menor flexibilidade. Após o fototratamento e o biotratamento, os filmes não apresentaram alterações na coloração, massa e espessura.

A figura 8-A mostra o espectro do filme fototratado sobreposto ao original (semelhante). Apesar da maior proporção de PVC na blenda, não há mudança na absorção, como houve no filme, contendo apenas PVC fototratado. Isto indica que não está havendo a esperada desidrocloração do PVC da blenda, irradiado com UV, o que sugere a não disponibilidade das cadeias de PVC, como na matriz do PVC isolado. O filme biotratado apresenta banda larga mais evidente, na faixa de 250-380 nm, indicativa de grupos carbonílicos e no espectro do filme foto/biotratado, observa-se uma banda na faixa de 250-370 nm, indicativa da presença de grupos carbonílicos

Na figura 8-B, verifica-se a banda à 300 nm, indicativa de grupos carbonílicos dos filmes biotratado e termo/biotratado. Neste são verificadas as bandas largas, na faixa de 400-600 nm dos filmes termo e termo/biotratados, atribuídas à seqüência de polienos nas cadeias macromoleculares.

Neste caso, a desidrocloração do PVC na blenda apenas acontece com o pré-tratamento com calor, ainda que com menor intensidade que no caso do PVC termotratado apenas. O fototratamento nesta blenda não é eficiente, podendo haver uma proteção do PVC através de ligações intermoleculares dos grupos C-O (do PCL) e H-C-Cl (do PVC).

8.1.4.2. Filme de blendas PVC/PCL 3:1 biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Aspergillus fumigatus*.

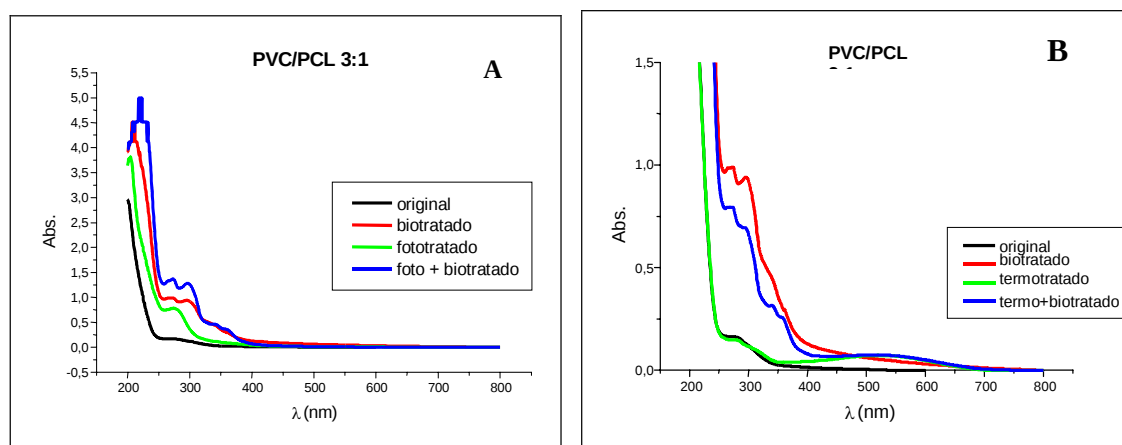


Figura 9- Espectros de absorção UV-Vis.de filmes de PVC/PCL 3:1

As principais mudanças observadas nestes espectros estão apresentadas na tabela 9:

Tabela 9: Mudanças espectrais no UV-Vis dos filmes de PVC/PL 3:1.

PVC/PCL 3:1	λ (nm)	atribuição
original	250-300	C=O
fototratado	250-300	C=O
termotratado	250-300	C=O
biotratado	250-300	C=O
foto/biotratado	200-380	C=O
termo/biotratado	250-300	C=O
	400-700	C=C

Após o biotratamento, os filmes não apresentaram alterações de cor, massa e espessura.

A figura 9-A mostra o espectro dos filmes da blenda biotratados e foto/biotratados, o que se observa na faixa de 200-380 nm, duas bandas consecutivas, indicando a absorção do grupamento carbonílico. O espectro do filme fototratado apresenta aumento da absorção de banda na faixa de 250-300 nm, indicativa de grupos carbonílicos.

Observa-se o espectro dos filmes da blenda PVC/PCL 3:1 original, termotratado, biotratado e termo/biotratado (figura 9-B), verificando-se no espectro do filme termo e termo/biotratado, bandas consecutivas na faixa de 250-300nm, banda com dois picos consecutivos, podendo indicar grupos carbonílicos acoplados com diferentes grupos funcionais e na faixa de 400-700 nm, banda indicativa de grupos polienos, devido a saída de cloreto de hidrogênio da matriz polimérica.

Com o estudo da espectroscopia UV-Vis, verifica-se que os diferentes tratamentos utilizados estão causando modificações estruturais de grande importância nos polímeros isolados e nas blendas, ocorrendo importantes sinergismos entre os tratamentos e fungos utilizados.

8.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Considerando os resultados obtidos através da técnica UV-Vis, utilizou-se a espectroscopia de absorção no FTIR, para verificar mudanças estruturais na cadeia polimérica relativas ao aparecimento de grupos funcionais.

8.2.1. FILMES DE PVC

8.2.1.1. Filmes de PVC biotratados, fototratados, termotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium*/Aspergillus fumigatus

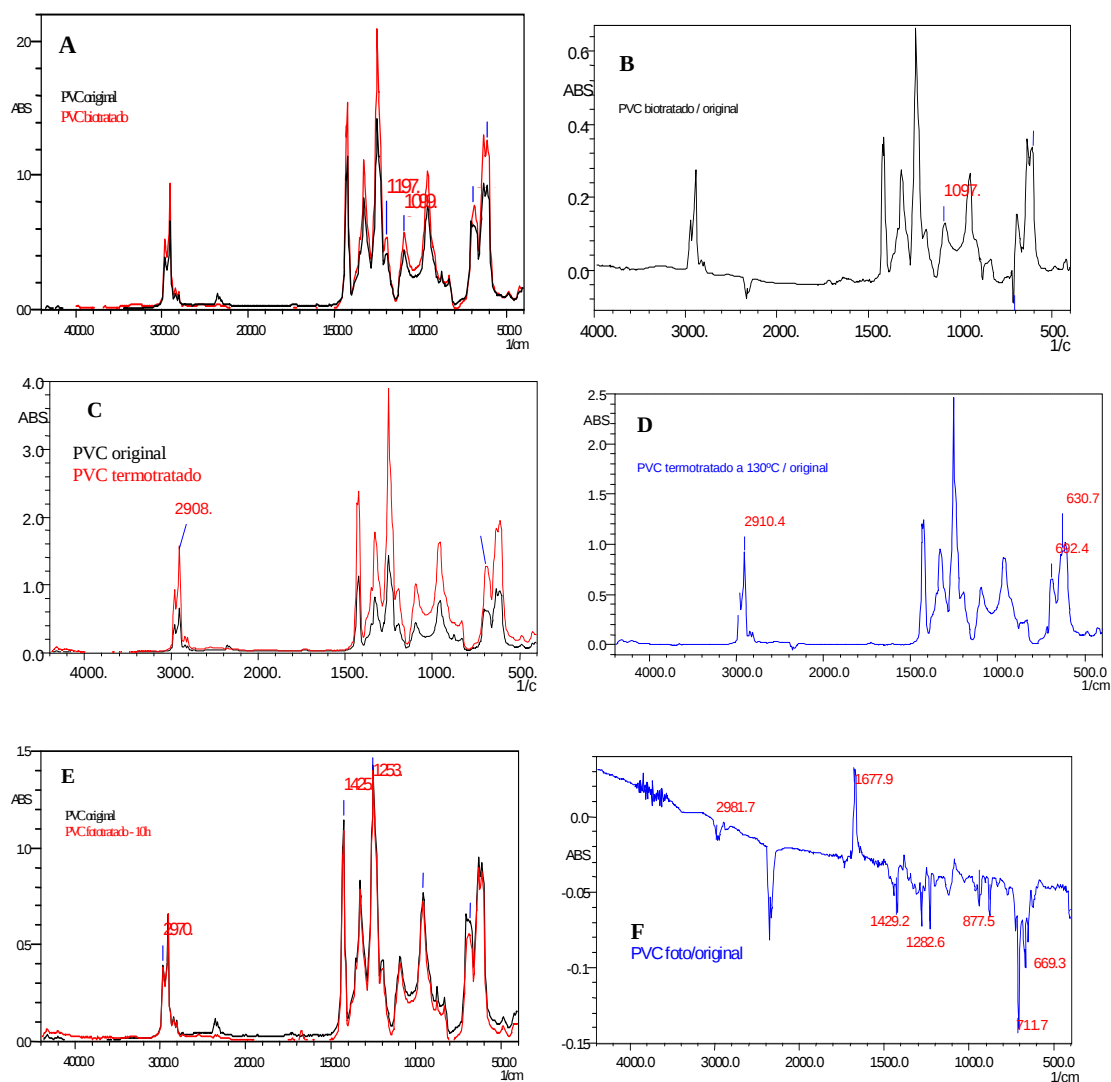


Figura 10- Espectro de absorção FTIR de filmes de PVC:

- (A) __original / __ biotratado com *A. fumigatus* e *P. chrysosporium*
- (B) __ espectro diferencial: biotratado com *A. fumigatus* e *P. chrysosporium* / original
- (C) __original / __ termotratado a 130°C
- (D) __ espectro diferencial: termotratado a 130°C / original
- (F) __original / __ fototratado - 10 horas
- (G) __ espectro diferencial: fototratado - 10 horas / original

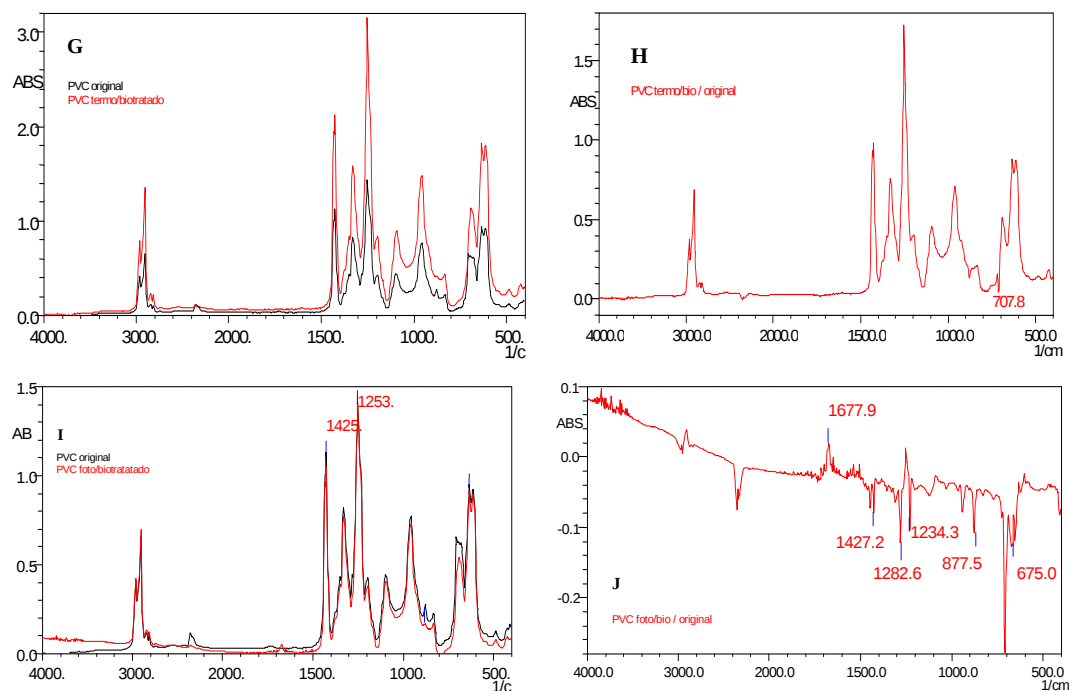


Figura 10- Espectro de absorção FTIR de filmes de PVC:

(H) __original / __termotratado (130°C) e biotratado com *P. chrysosporium* e *A. fumigatus*

(I) espectro diferencial: __termotratado (130°C) e biotratado com *P. chrysosporium* e *A. fumigatus* / original

(J) __original / __fototratado (10 h) e biotratado com *P. chrysosporium* e *A. fumigatus*

(K) espectro diferencial: __fototratado (10 h) e biotratado com *P. chrysosporium* e *A. fumigatus* / original

As principais mudanças observadas nestes espectros FTIR estão apresentadas na tabela 10:

Tabela 10: Mudanças espectrais no FTIR dos filmes de PVC.

PVC	ν ($1/\text{cm}$)	atribuição
fototratado	2911	C-H
	1677	C=O
	1429	C-H
	1280-1230	C-H
	711-669	C-Cl
termotratado	-----	-----
biotratado	1677	C=O
foto/biotratado	2911	C-H
termo/biotratado	-----	-----

No espectro diferencial FTIR do filme biotratado versus o original (biotratado X original) (figura 10-B), verifica-se o aparecimento de uma pequena banda à 1677 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento de grupos -C=O .

Verifica-se que o espectro diferencial do filme termotratado versus original (figura 10-D) não apresenta mudanças significativas.

O espectro diferencial FTIR do filme fototratado versus original (figura 10-F), mostra diminuição de intensidade da banda em 2981 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos C-H, sugerindo portanto, perda de grupos metilênicos da cadeia. Após o fototratamento, o espectro apresentou a banda 1677 cm^{-1} , indicativa da vibração de grupos -C=O . Observa-se também a diminuição de intensidade na banda 1429 cm^{-1} , atribuída à deformação angular C-H, sugerindo perda de grupos metilênicos na cadeia, diminuição de intensidade das bandas na faixa de $1280\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação axial de grupos -C-H- , sugerindo perda de sequências de grupos metilênicos e diminuição de intensidade das bandas na faixa de $711\text{-}669\text{ cm}^{-1}$, atribuídas à deformação axial C-Cl, sugerindo perda de HCl (desidrocloração).

O espectro diferencial do filme termo/biotratado versus original (figura 10-H), não apresenta mudanças significativas.

O espectro diferencial FTIR do filme foto/biotratado versus original (figura 10-J), mostra o aparecimento da banda 1677 cm^{-1} , atribuída à vibração de grupos -C=O . Observa-se diminuição de intensidade da banda a 700 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos C-Cl, indicando portanto a desidrocloração da matriz polimérica. Verifica-se também uma mudança em 1400 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de grupos C-H, sugerindo perda de grupos metilênicos e outra em 877 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de C-H de alcenos.

Através deste estudo, observa-se que os filmes de PVC fototratados e foto/biotratados sofrem desidrocloração e aparecem em suas cadeias macromoleculares, grupos carbonílicos. Os filmes de PVC biotratados apresentam o aparecimento de grupos carbonílicos, que não foram verificados através da absorção UV-Vis. e os filmes de PVC termo e termo/biotratados não apresentam mudanças significativas.

8.2.1.2. Filmes de PVC biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Aspergillus fumigatus*.

Considerando os resultados obtidos com a ação de dois microrganismos (*Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus*), utilizou-se apenas um microrganismo (*Aspergillus fumigatus*) para comparar mudanças estruturais na cadeia polimérica relativas ao aparecimento ou perda de grupos funcionais.

Os espectros dos filmes de PVC termotratado e fototratado foram apresentados no item anterior (8.2.1.1.).

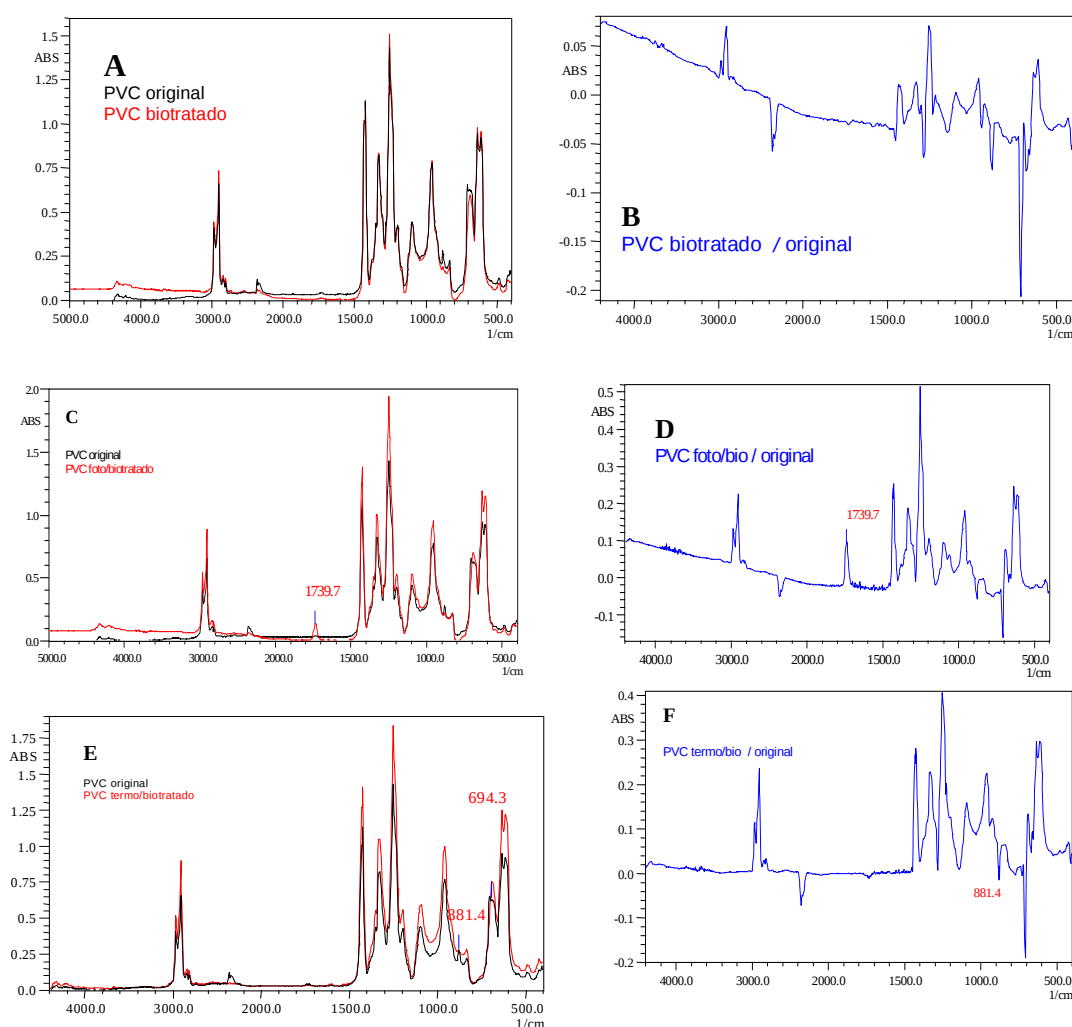


Figura 11- Espectro de absorção FTIR de filmes de PVC

- (A) __ original / __ biotratado com *A. fumigatus*
 (B) espectro diferencial: biotratado com *A. fumigatus* / original
 (C) __ original / __ fototratado (10 h) e biotratado com *A. fumigatus*
 (D) espectro diferencial: __ fototratado (10 h) e biotratado com *A. fumigatus* / original
 (E) __ original / __ termotratado (130°C) e biotratado com *A. fumigatus*
 (F) espectro diferencial: __ termotratado (130°C) e biotratado com *A. fumigatus* / original

As principais mudanças observadas nestes espectros FTIR estão apresentadas na tabela 11:

Tabela 11: Mudanças espectrais nos espectros FTIR dos filmes de PVC.

PVC	ν (1/cm)	atribuição
fototratado	2911	C-H
	1677	C=O
	1429	C-H
	1280-1230	C-H
	711-669	C-Cl
termotratado	-----	-----
biotratado	700	C-Cl
foto/biotratado	1739	C=O
	700	C-Cl
termo/biotratado	881	C-H

Na figura 11-B, tem-se o espectro diferencial do filme de PVC biotratado com *Aspergillus fumigatus* X original, onde é possível observar diminuição de intensidade da banda 700 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos C-Cl.

No espectro diferencial do filme de PVC foto/biotratado com *Aspergillus fumigatus* X original, verifica-se o aparecimento da banda $1739,7\text{ cm}^{-1}$, indicativa da vibração de grupos C=O . Foi observado um pequeno deslocamento da banda à 700 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos C-Cl.

A figura 11-F apresenta o espectro diferencial do filme PVC termo/biotratado X original, mostrando diminuição da banda $881,4\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação angular de C-H de alceno.

No PVC, a presença de grupos carbonílicos após o termo e fototratamento, é ocasionada pela oxidação de macromoléculas na cadeia terminal. Neste caso, a desidrocloração na cadeia do PVC à 130°C pode ser acelerada pela decomposição de grupos peróxidos e hidroperóxidos, durante a oxidação.

8.2.2. FILMES DE PCL

8.2.2.1. Filmes de PCL biotratados, fototratados, termotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium*/Aspergillus fumigatus.

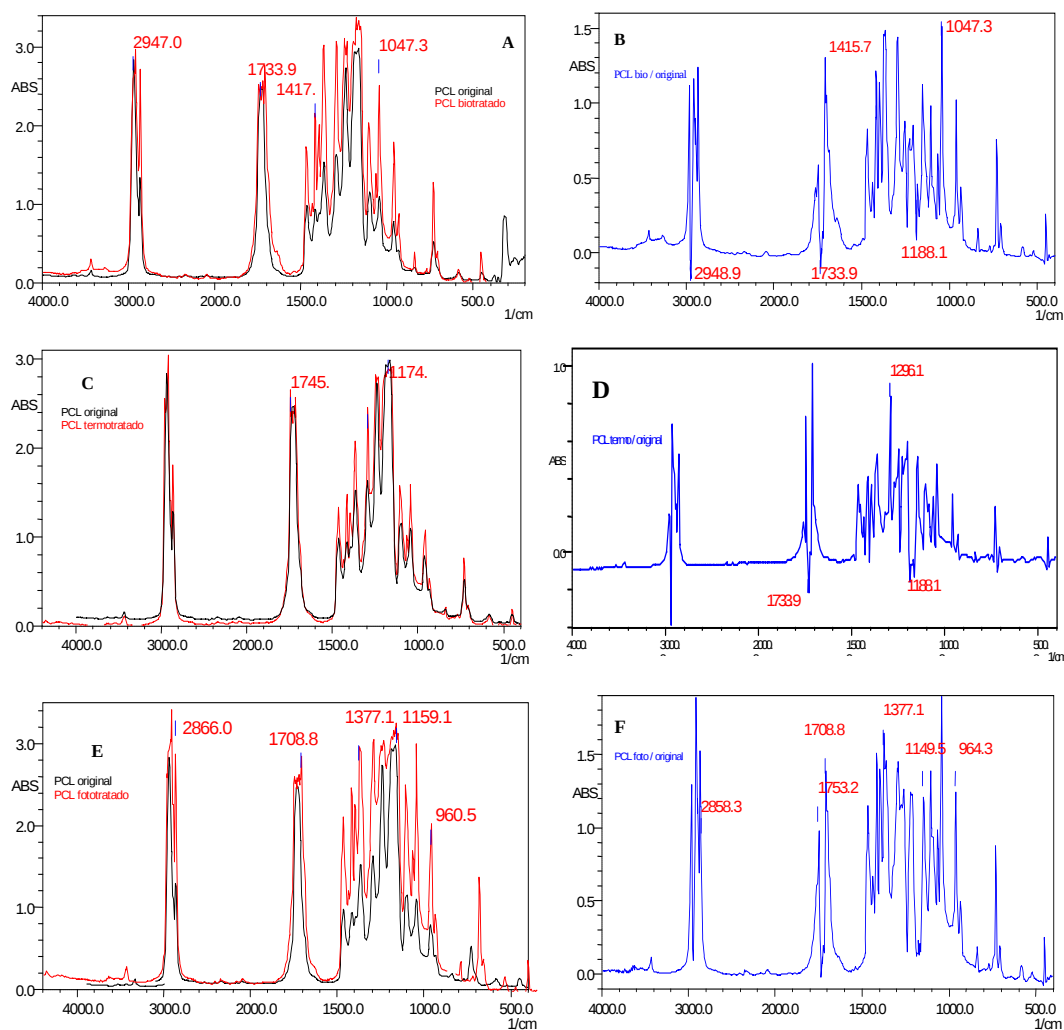


Figura 12- Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL

(A) __original / __ biotratado com *P. chrysosporium*/A. *fumigatus*

(B) espectro diferencial: biotratado com *P. chrysosporium*/A. *fumigatus* / original

(C) __original / __ termotratado a 130°C

(D) espectro diferencial: termotratado a 130°C / original

(E) __original / __ fototratado - 10 horas

(F) espectro diferencial: fototratado - 10 horas / original

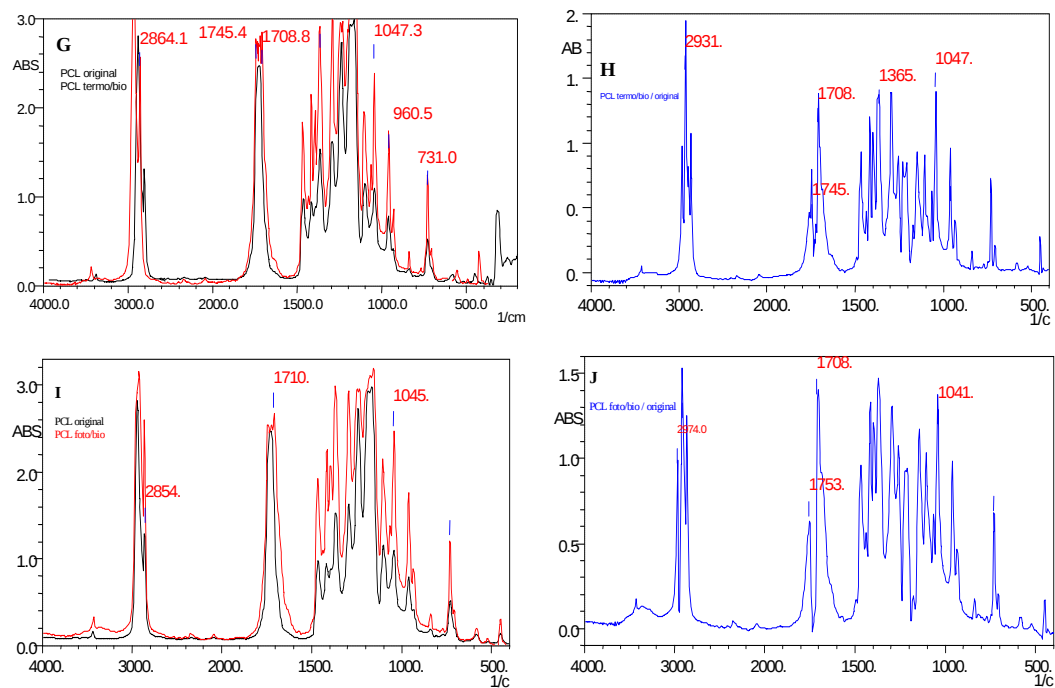


Figura 12- Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL

(G) __original / __termotratado (130°C) e biotratado com *P. chrysosporium*/*A. fumigatus*

(H) espectro diferencial: __termotratado (130°C) e biotratado com *P. chrysosporium*/*A. fumigatus* / original

(I) __original / __fototratado (10 h) e biotratado com *P. chrysosporiu*/*A. fumigatus*

(J) espectro diferencial: __fototratado (10 h) e biotratado com *P. chrysosporium*/*A. fumigatus* / original

As principais mudanças observadas neste espectros FTIR estão apresentadas na tabela 12:

Tabela 12: Mudanças espectrais nos espectros FTIR dos filmes de PCL.

PCL	ν (1/cm)	atribuição
fototratado	2866	C-H
	1753-1708	C=O (fases amorfa e cristalina)
	1400	C-O
	1280-1230	C-H
	711-669	C-Cl
termotratado	2866	C-H
	1745-1720	C=O (fases amorfa e cristalina)
	1400	C-O
	1174	C-C(=O)-O
biotratado	1050	C-O
	2947	C-H
	1745-1720	C=O(fases amorfa e cristalina)
foto/biotratado	1417-1400-1050	C-O
	3500	O-H
	1753-1708	C=O
termo/biotratado	1400	C-O
	1745-1708	C=O
	1400	C-O

A figura 12-A mostra uma banda de vibração de -C=O em 1733 cm^{-1} , relacionada ao grupo carbonila, na fase cristalina do PCL biotratado.

Na figura 12-B, observa-se o espectro diferencial do filme biotratado X original, apresentando mudanças à 2947 cm^{-1} , atribuída à deformação axial C-H. Verificam-se duas bandas, à 1745 e 1720 cm^{-1} , atribuídas à vibração da carbonila, nas fase amorfa e cristalina, respectivamente. Entretanto, há diminuição de intensidade da banda a 1733 cm^{-1} que existia no espectro original (figura 12-A), o que pode sugerir, diminuição de grupos carbonílicos na fase cristalina e aumento

de grupos -C=O na fase amorfa. Observa-se o aparecimento de duas bandas, uma à 1417 cm^{-1} e a outra à aproximadamente 1400 cm^{-1} , atribuídas à vibrações de deformação axial C-O. À 1050 cm^{-1} , observa-se o aparecimento de uma banda ou ombro, atribuída à vibração axial de grupos C-O.

O espectro diferencial de filme termotratado versus original (figura 12-F), apresenta mudanças na banda à 2866 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-H de alcano. Na região de 1700 cm^{-1} , verificam-se duas bandas definidas, a 1745 e 1720 cm^{-1} , atribuídas à carbonila, nas fases amorfa e cristalina, respectivamente. Observa-se ainda perdas de grupos carbonílicos à 1733 cm^{-1} . Verifica-se o aparecimento de banda na região de 1400 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de grupos C-O. A banda do PCL a $1174,6\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação axial assimétrica C-C(=O)-O, apresenta diminuição de intensidade, sugerindo portanto, diminuição deste tipo de grupo. A figura 12-H mostra o espectro diferencial FTIR do filme fototratado X original, o qual apresentou mudanças na banda 2866 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos C-H, indicando uma possível diminuição de grupos metilênicos. Observa-se alterações na banda da carbonila, que após o fototratamento, define-se em duas bandas, $1753,2$ e $1708,8\text{ cm}^{-1}$, atribuída à fase amorfa e cristalina, respectivamente. Verifica-se também o aparecimento de dois picos na região de 1400 cm^{-1} , atribuída à vibrações de deformação axial C-O. A figura 12-I apresenta o espectro diferencial No FTIR do filme termo/biotratado X original, também verifica-se a presença de duas bandas da carbonila, a 1745 e 1708 cm^{-1} . Observa-se o aparecimento de banda à 1400 cm^{-1} , atribuída à vibração de deformação axial de grupos C-O. Na região de 1050 cm^{-1} , observa-se o aparecimento de banda atribuída à vibrações axiais de grupos C-O.

No espectro diferencial do filme foto/biotratado X original (figura 12-J), observa-se uma banda alargada na região de 3500 cm^{-1} , indicativa da presença de grupos OH e duas bandas da carbonila à 1753 e 1708 cm^{-1} . Verifica-se, também, o aparecimento de dois picos na faixa de 1400 cm^{-1} de deformação axial de grupos C-O.

A análise destes estudos permitem concluir que o filme de PCL sofre mudanças estruturais significativas, quanto ao grupo carbonila (sua localização),

ao sofrer os diferentes tratamentos: foto, bio, termo, foto/bio e termo/ bio, sugerindo mudança de morfologia da matriz polimérica, indicada pela definição das bandas de carbonila, nas fases amorfa e cristalina (KARAL et al., 1997). O aumento da fração amorfa pode facilitar o ataque dos microrganismos na matriz polimérica.

8.2.2.2. Filmes de PCL biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Aspergillus fumigatus*.

Os espectros dos filmes fototratado e termotratado foram apresentados no item anterior (8.2.2.1.).

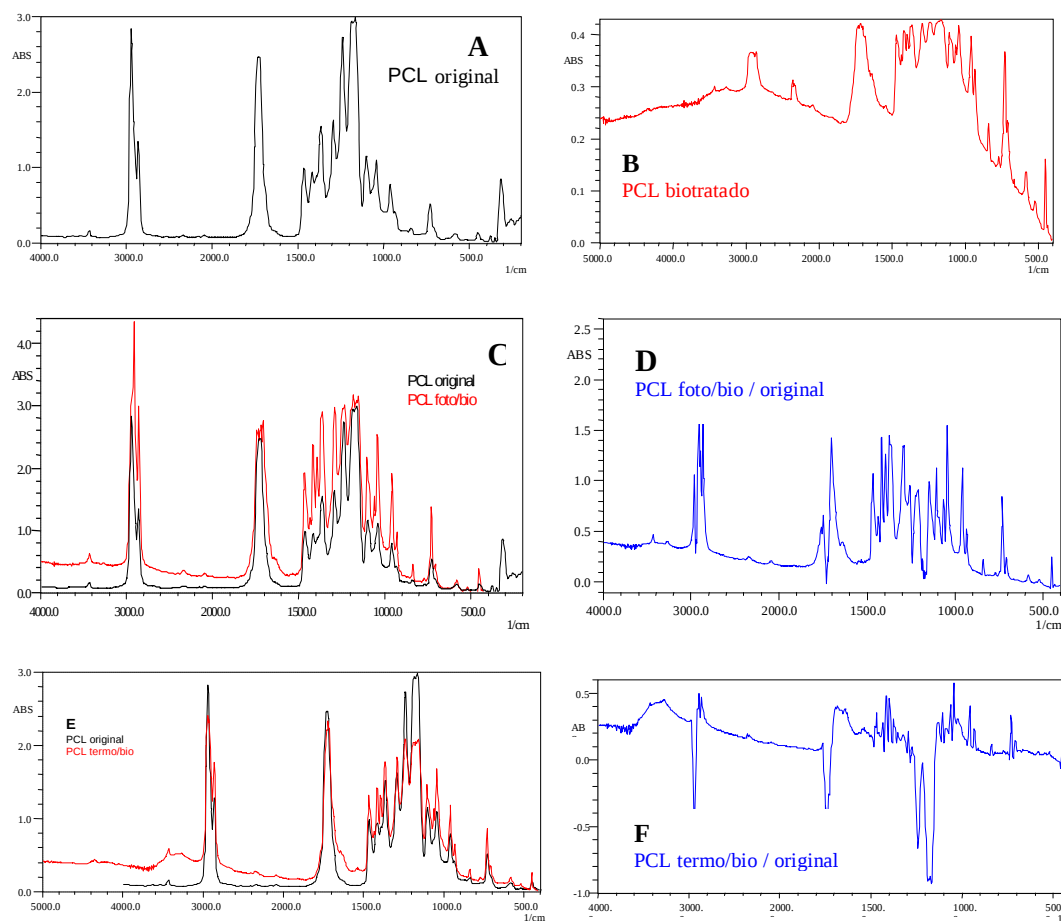


Figura 13- Espectro de absorção FTIR de filmes de PCL:

- (A) __original / __ biotratado com *A. fumigatus*
- (B) espectro diferencial: biotratado com *A. fumigatus* / original
- (C) __original / __ termotratado (130°C) e biotratado com *A. fumigatus*
- (D) espectro diferencial: __termotratado (130°C) e biotratado com *A. fumigatus* / original
- (E) __original / __ fototratado (10 h) e biotratado com *A. fumigatus*
- (F) espectro diferencial: __fototratado (10 h) e biotratado com *A. fumigatus* / original

As mudanças principais observadas nestes espectros estão apresentadas na tabela 13:

Tabela 13: Mudanças espectrais no FTIR dos filmes de PCL.

PCL	ν (1/cm)	atribuição
fototratado	2866	C-H
	1753-1708	C=O (fases amorfa e cristalina)
	1400	C-O
	1280-1230	C-H
	711-669	C-Cl
termotratado	2866	C-H
	1745-1720	C=O (fases amorfa e cristalina)
	1400	C-O
	1174	C-C(=O)-O
	1050	C-O
biotratado	2947	C-H
	1745-1720	C=O(fases amorfa e cristalina)
	1417-1400-1050	C-O
foto/biotratado	1753-1708	C=O
	1400-940	C-O
termo/biotratado	1380	C-O

A figura 13-B é um espectro de IR do filme de PCL biotratado versus ar, não foi possível medir o diferencial (B-A), devido à grande diferença na intensidade das bandas.

O espectro diferencial do filme PCL foto/biotratado X original (figura 13-D), apresenta a banda à 1700 cm^{-1} , atribuída à vibração de grupos -C=O em duas bandas, sugerindo as fases amorfas amorfa e cristalina, respectivamente. Observa-se o aparecimento das bandas 1400 cm^{-1} e 940 cm^{-1} , sugerindo vibração axial C-O e vibração axial de alcanos, respectivamente.

No espectro diferencial do filme termo/biotratado X original (figura 13-F), verifica-se o aparecimento da banda à 1380 cm^{-1} , sugerindo vibrações de deformação axial C-O.

A análise destes espectros permitem concluir que:

O fungo *Aspergillus fumigatus* induz alterações na matriz de PCL, quanto a mudança na banda da carbonila, que sofre alargamento e diminuição (à 1720 cm^{-1}).

O espectro do filme foto/biotratado também apresenta mudanças na banda referente a carbonila.

O filme termo/biotratado apresenta diminuição de grupos carbonila e grupo éster (há inversão das bandas relativas a estes grupos, na figura 13-D)

O FTIR mostra espectros bem diferentes do filme biotratado, com dois fungos (filme previamente termotratado), em relação ao filme biotratado com um fungo, filme previamente termotratado. (Obs: Deve-se ter cuidado, entretanto com esta análise, pois nos dois casos, a absorção no IR é maior que 2,5, não seguindo portanto a linearidade da lei de Beer).

8.2.3. FILMES DE BLENDA PVC/PCL 1:1

8.2.3.1. Filmes de blendas PVC/PCL 1:1 biotratados, fototratados, termotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium*/*Aspergillus fumigatus*.

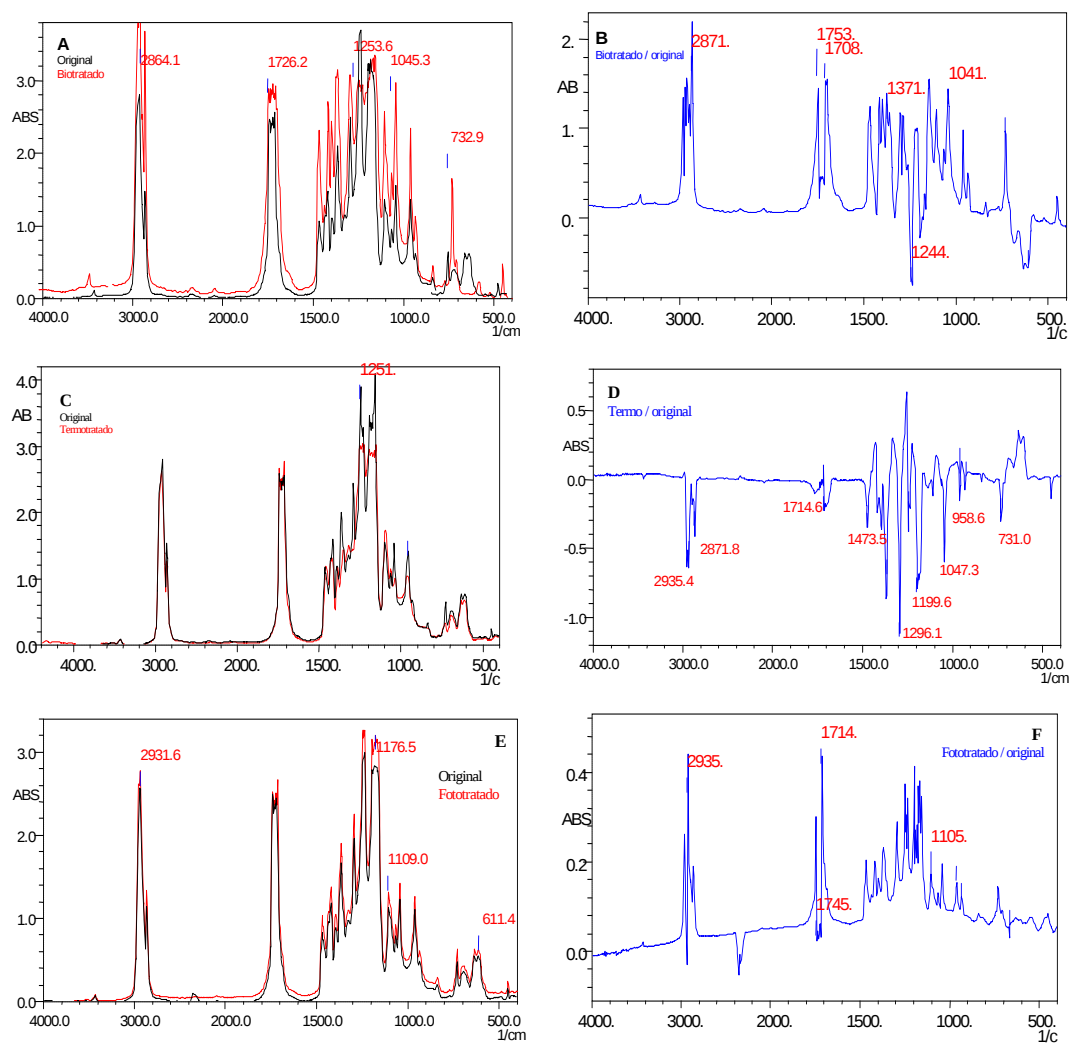


Figura 14- Espectro de absorção FTIR de filmes da blenda PVC/PCL 1:1:

- (A) __original / __ biotratado com *Phanerochaete chrysosporium*/*A. fumigatus*
 (B) espectro diferencial: biotratado com *Phanerochaete chrysosporium*/*A. fumigatus* / original
 (C) __original / __ termotratado a 130°C
 (D) eDspectro diferencial: termotratado a 130°C / original
 (E) __original / __ fototratado - 10 horas
 (F) espectro diferencial: fototratado - 10 horas / original

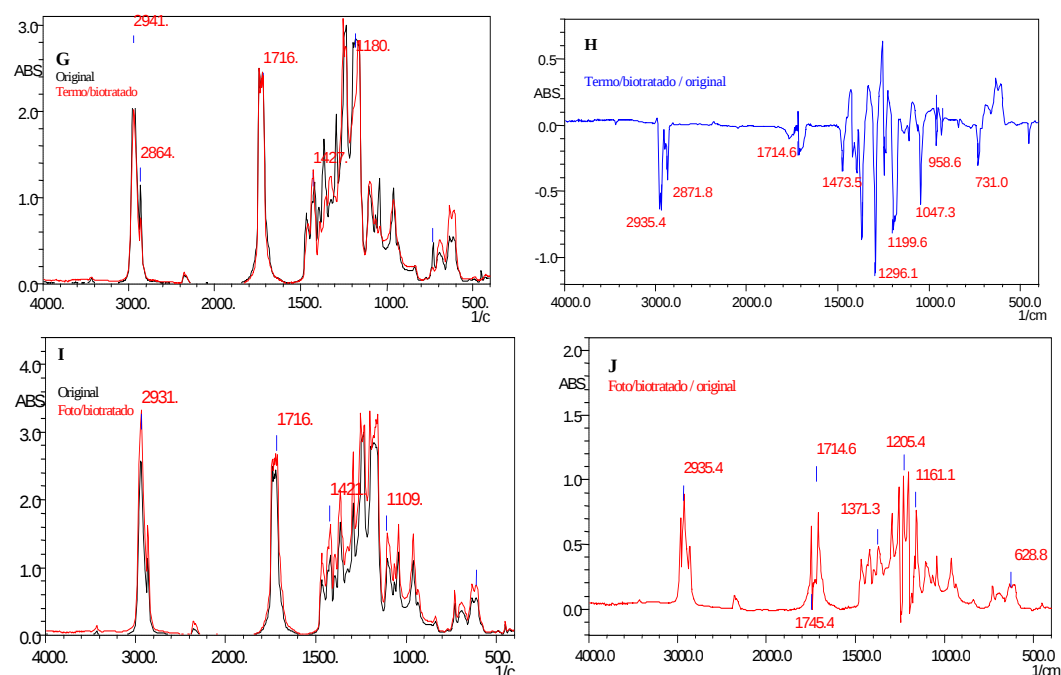


Figura 14- Espectro de absorção FTIR de filmes da blenda PVC/PCL 1:1:

(G) __original / __termotratado (130°C) e biotratado com *Phanerochaete chrysosporium/A. fumigatus*

(H) espectro diferencial: __termotratado (130°C) e biotratado com *Phanerochaete chrysosporium/A. fumigatus* / original

(I) __original / __fototratado (10 h) e biotratado com *Phanerochaete chrysosporium/A. fumigatus*

(J) espectro diferencial: __fototratado (10 h) e biotratado com *Phanerochaete chrysosporium/A. fumigatus* / original

As mudanças de maior importância observadas nestes espectros estão apresentadas na tabela 14:

Tabela 14: Mudanças espectrais no FTIR dos filmes de PVC/PCL 1:1.

PVC/PCL 1:1	ν (1/cm)	atribuição
fototratado	1745-1714	C=O (fases amorfa e cristalina)
termotratado	1450	C-H
	1253-1170-960,5	C-H
biotratado	1753-1708	C=O(fases amorfa e cristalina)
foto/biotratado	1200	C-C(=O)-O
termo/biotratado	2935-2871	C=O
	1427	C-H
	1300	C-H
	1050	C-O

Os espectros de absorção apresentam grandes valores de absorbância, o que prejudica a linearidade de Beer, quando se aplica o diferencial, as diferenças ficam bastante acentuadas. No entanto, pode-se analisar apenas as diferenças principais observadas também na superposição dos espectros.

A figura 14-C mostra o espectro diferencial de filmes biotratados X original, apresentando duas bandas de carbonila, 1753,2 e 1708,8 cm^{-1} , atribuída à fase cristalina e amorfa. Verifica-se a diminuição de intensidade da banda 1253,6 cm^{-1} , atribuída à vibrações de grupos C-H. Observa-se o deslocamento da banda 732,9 cm^{-1} , para frequência menor, atribuída à deformação axial de grupos C-Cl e na região 650 cm^{-1} , verifica-se o desaparecimento desta banda, atribuída à grupamento C-Cl, sugerindo diminuição destes grupos, ou possível perda de HCl.

O espectro diferencial de filmes termotratados X original (figura 14-E), apresenta diminuição de intensidade da banda 1450 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de grupos C-H de alceno. Observa-se também diminuição de intensidade das bandas a 1253, 1170 e 960,5 cm^{-1} , atribuídas à deformação angular de grupos C-H, indicando diminuição de grupos metilênicos da cadeia.

Verifica-se no espectro diferencial FTIR de filmes fototratados (figura 14-G), bandas à 1745,4 e 1714,6 cm^{-1} , atribuídas a vibração de -C=O , nas fases amorfa e cristalina, respectivamente.

No espectro diferencial dos filmes termo/biotratados X original (figura 14-I), observa-se diminuição de intensidade das bandas 2935,4 e 2871,8 cm^{-1} , atribuídas à deformação axial de grupos C-H. Verifica-se mudança da banda 1427,2 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de grupos C-H de alceno. A banda à 1300 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de alceno di-substituído, desaparece após o termo/biotratamento, sugerindo diminuição de seqüências de polienos. Observa-se também diminuição de intensidade da banda 1050 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos C-O, indicando perda deste grupo.

No espectro diferencial dos filmes foto/biotratados X original (figura 14-K), observa-se mudanças nas bandas da faixa de 1200 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de grupos C-C(=O)-O .

No caso do biotratamento com os dois fungos, houve mudança na faixa da carbonila.

O termotratamento fez diminuir a intensidade do espectro todo em relação a original (Fig. 14-G, espectro invertido). O termo/biotratamento também provocou mudança do espectro todo, mas não houve mudança quanto a banda de carbonila.

O fototratamento alterou a banda da carbonila. O tratamento duplo, foto/bio também alterou a banda da carbonila e provocou aumento de intensidade da banda atribuída ao estiramento C-Cl.

O tratamento duplo calor e fungos levou a perda de grupos C-Cl (desidrohalogenação).

No caso desta blenda o termotratamento e o termo/biotratamento provocaram mudanças diferentes na cadeia polimérica, em relação ao foto e foto/biotratamento, sugerindo que os mecanismos de degradação são diferentes para cada um dos tratamentos aplicados, o que também foi verificado no UV-Vis, com o aparecimento de grupos carbonílicos em diferentes ambientes químicos quando foto ou foto/biotratado e o aparecimento de grupos polienos em diferentes absorbâncias quando termo ou termo/biotratado.

8.2.3.2. Filmes de blendas de PVC/PCL 1:1 biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Aspergillus fumigatus*.

Os filmes fototratados e termotratados foram apresentados no item anterior (8.2.3.1).

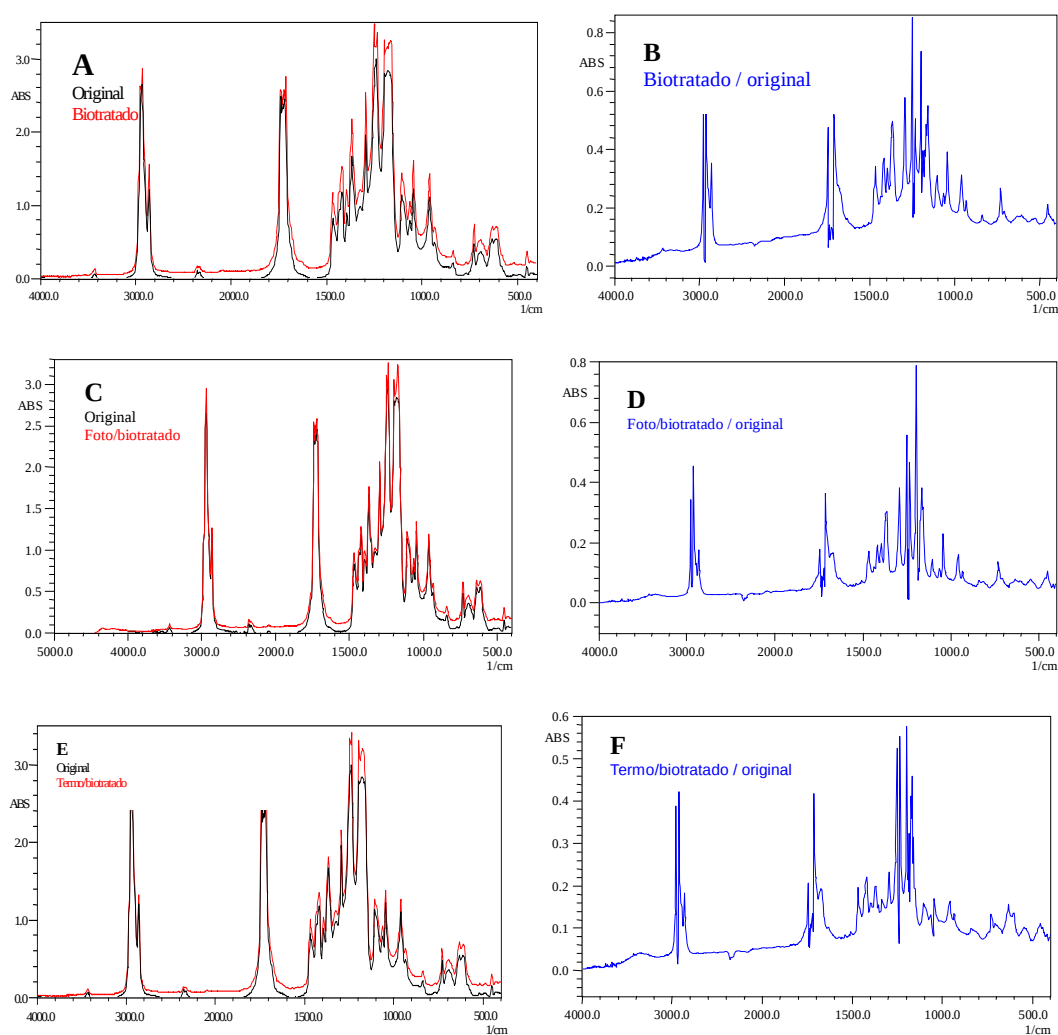


Figura 15- Espectro de absorção FTIR de filmes da blenda PVC/PCL 1:1:

- (A) __original / __ biotratado com *A. fumigatus*
- (B) espectro diferencial: biotratado com *A. fumigatus* / original
- (C) __original / __ fototratado (130°C) e biotratado com *A. fumigatus*
- (D) espectro diferencial: __ fototratado (130°C) e biotratado com *A. fumigatus* / original
- (E) __original / __ termotratado (10 h) e biotratado com *A. fumigatus*
- (F) espectro diferencial: __ termotratado (10 h) e biotratado com *A. fumigatus* / original

As mudanças de maior importância estão apresentadas na tabela 15:

Tabela 15: Mudanças espectrais no FTIR dos filmes de PVC/PCL 1:1.

PVC/PCL 1:1	ν (1/cm)	atribuição
fototratado	2866	C-H
	1753-1708	C=O (fases amorfa e cristalina)
	1400	C-O
	1280-1230	C-H
	711-669	C-Cl
termotratado	1754-1720	C=O (fases amorfa e cristalina)
biotratado	1745-1720	C=O(fases amorfa e cristalina)
foto/biotratado	1745-1720	C=O
termo/biotratado	1745-1720	C=O
	1200	C-H, C-O

O espectro diferencial do filme da blenda PVC/PCL 1:1 biotratado X original (figura 15-B) apresenta duas bandas a 1754 e 1720 cm^{-1} , atribuídas à estiramento da carbonila, nas fases amorfa e cristalina, respectivamente. No espectro diferencial do filme foto/biotratado X original (figura 15-D), também verifica-se duas bandas da carbonila.

Na figura 15-F, analisa-se o espectro diferencial do filme termo/biotratado X original, que mostra diminuição da banda à 1200 cm^{-1} , sugerindo mudanças do grupo éster.

O biotratamento desta blenda com *Aspergillus fumigatus*, muda particularmente na faixa de 1700 cm^{-1} , relativa a vibração da carbonila, que apresenta duas bandas e alargamento da banda com um ombro a cerca de 1680 cm^{-1} . Os tratamentos duplos: foto/bio e termo/bio, também mostram diferenças na faixa da carbonila, como no caso do biotratamento.

No caso do filme termo/biotratado houve diminuição da banda a 1200 cm^{-1} atribuída a grupos éster do PCL. Verifica-se que a ação deste fungo provoca mudanças espectrais diferentes, em qualidade, em relação aos filmes tratados com dois fungos associados, o que pode-se verificar esse mesmo comportamento

através dos estudos UV-Vis. Não foi possível quantificar se a ação de dois fungos ou um apenas é mais efetiva para mudar a estrutura destes filmes.

8.2.4. FILMES DAS BLENDA DE PVC/PCL 3:1

8.2.4.1. Filmes de blendas de PVC/PCL 3:1 originais, biotratados, fototratados, termotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium*/ *Aspergillus fumigatus*.

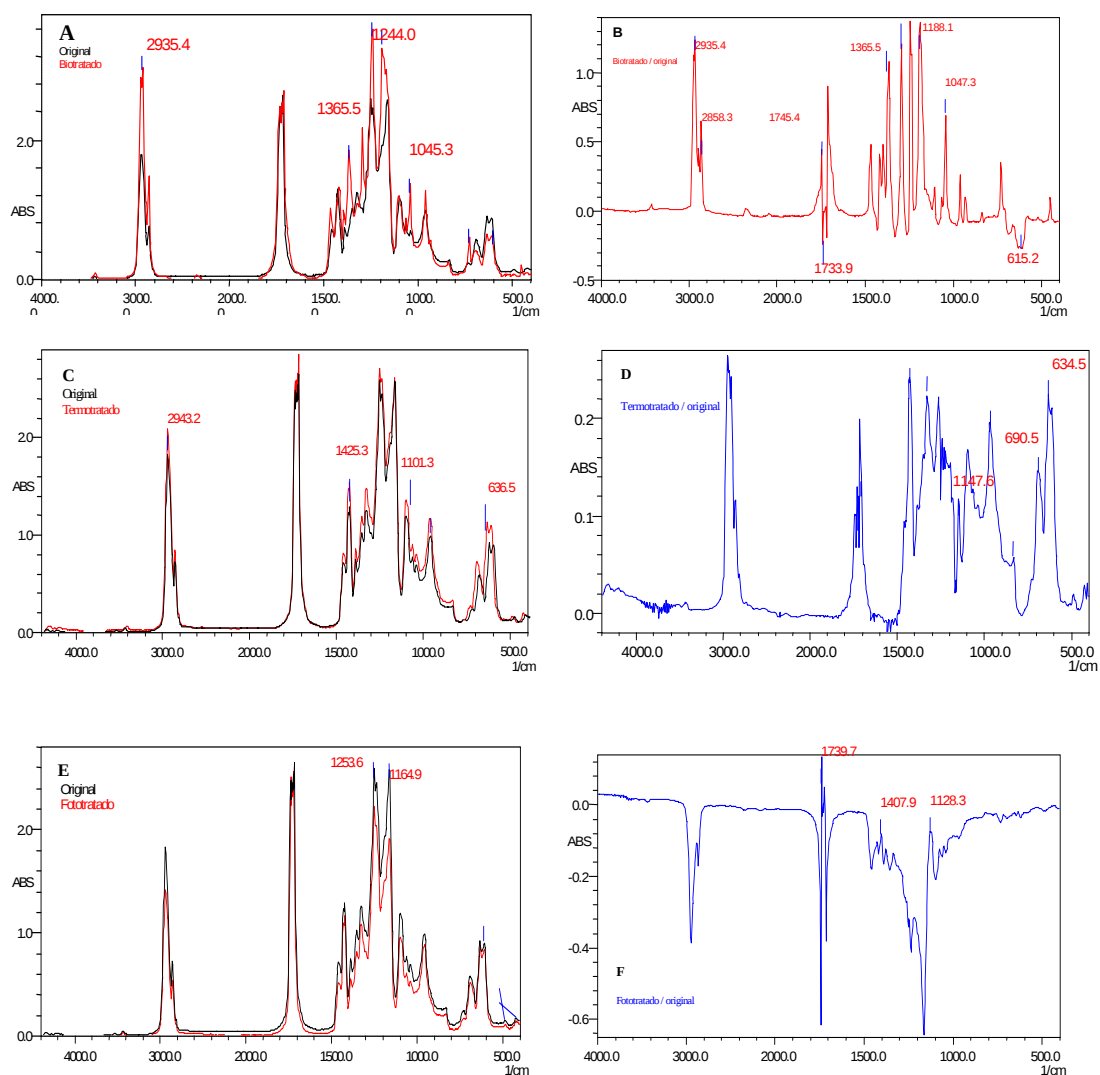


Figura 16- Espectro de absorção FTIR de filmes de Blendas de PVC/PCL 3:1:

- (A) __original / biotratado com *Phanerochaete chrysosporium* / *A. fumigatus*
- (B) __espectro diferencial: biotratado com *P. chrysosporium* / *A. fumigatus* / original
- (C) __original / termotratado (130°C)
- (D) __espectro diferencial: termotratado / original
- (E) __original / fototratado (10h)
- (F) __espectro diferencial: fototratado / original

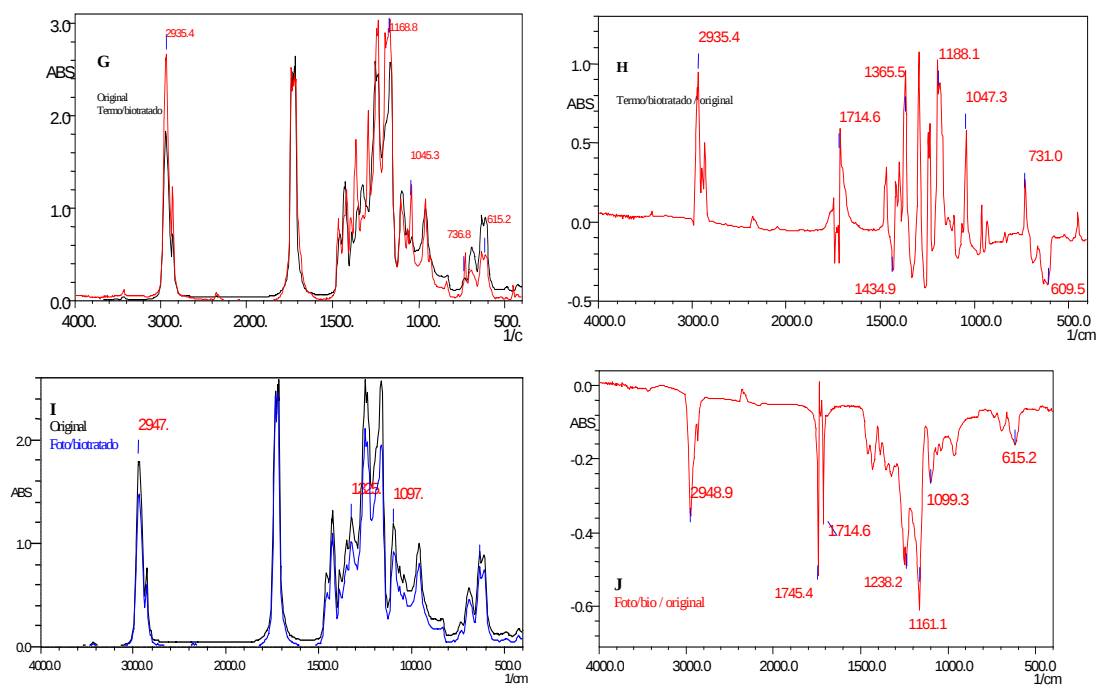


Figura 16- Espectro de absorção FTIR de filmes de Blendas de PVC/PCL 3:1:

(G) __original / termo/biotratado com *P. chrysosporium*/*A. fumigatus*

(H) __espectro diferencial: __termotratado (130°C) e biotratado com *A. fumigatus* / original

(I) __original / __fototratado (10 h) e biotratado com *P. chrysosporium*/*A. fumigatus*

(J) __espectro diferencial: __fototratado (10 h) e biotratado com *P. chrysosporium*/*A. fumigatus* / original

A tabela 16 apresenta as principais mudanças observadas nestes espectros FTIR, após os diferentes tratamentos:

Tabela 16: Mudanças espectrais no FTIR dos filmes de PVC/PCL 3:1.

PVC/PCL 3:1	ν (1/cm)	atribuição
fototratado	2900	C-H
	1739	C=O
	1250	C-H
termotratado	-----	-----
biotratado	2947	C-H
	1745-1720	C=O(fases amorfa e cristalina)
	1417-1400-1050	C-O
foto/biotratado	2948,9	C-H
	1745	C=O
	1238-1161	C-O
	615	C-Cl
termo/biotratado	1360-1310	C-H

A figura 16-B apresenta o espectro diferencial de filmes biotratados X original, mostrando o aumento de intensidade e deslocamento para frequência maior da banda 1365 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de alceno. Verifica-se o aparecimento da banda à 1300 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de grupos C-H e/ou C-O e o aparecimento da banda à $1045,3\text{ cm}^{-1}$, atribuída à vibração de deformação axial de grupos C-O. Observa-se diminuição de intensidade das bandas na região $603,7\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação axial de grupos C-Cl, indicando a desidrocloração.

No espectro diferencial do filme termotratado X original (figura 16-D), não há mudanças significativas.

Observa-se no espectro diferencial do filme fototratado X original (figura 16-F), diminuição de intensidade espectral da banda a 2900 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de alcanos, mudança na região $1739,7\text{ cm}^{-1}$, atribuída à vibração

axial da carbonila e mudança na região 1250 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos C-H.

O espectro diferencial do filme termo/biotratado X original (figura 16-H), mostra o aparecimento da banda 1360 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de alcano e o aparecimento da banda 1310 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de alceno. Verifica-se diminuição de intensidade das bandas $736,8$ e $615,2\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação axial de grupos C-Cl, indicando portanto, a desidrocloração.

Na figura 16-J, verifica-se o espectro diferencial do filme foto/biotratado X original, que apresenta diminuição de intensidade no espectro, nas faixas de: $2948,9\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação axial de alcanos, $1745,4\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação axial de grupos carbonílicos, 1238 e 1161 cm^{-1} , atribuída à deformação axial de grupos C-O e $615,2\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação axial de grupos C-Cl.

Neste caso, os filmes biotratados sofreram aumento do grupos carbonilas na cadeia polimérica e aumento de grupos C-H e diminuição de grupos C-Cl.

Para o filme termotratado, houve aumento de grupos C-H e C-Cl na cadeia polimérica. Os filmes termo/biotratados sofreram perdas de grupos H-Cl e ganho de grupos C-H, como no caso do biotratamento apenas.

Os filmes fototratados sofreram diminuição de grupos C-H e de grupos carbonílicos na cadeia polimérica.

O tratamento duplo foto/bio modificou a matriz polimérica quanto a grupos C-H, C=O e C-Cl, com indicações de perdas destes grupos sobre as cadeias macromoleculares, somado o efeito de alteração dos grupos C-C(=O)-O, diminuição de banda com alargamento. Há indicações de sinergismo neste caso.

Obs: Na análise dos espectros do filme termo/biotratado e do filme foto/biotratado, deve-se ter cuidado, pois a absorção medida é muito alta, acima de 2, portanto não segue mais a linearidade da Lei de Beer.

8.2.4.2. Filmes de blendas de PVC/PCL 3:1 biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Aspergillus fumigatus*.

Os espectros dos filmes fototratados e termotratados foram apresentados no item anterior (8.2.4.1.)

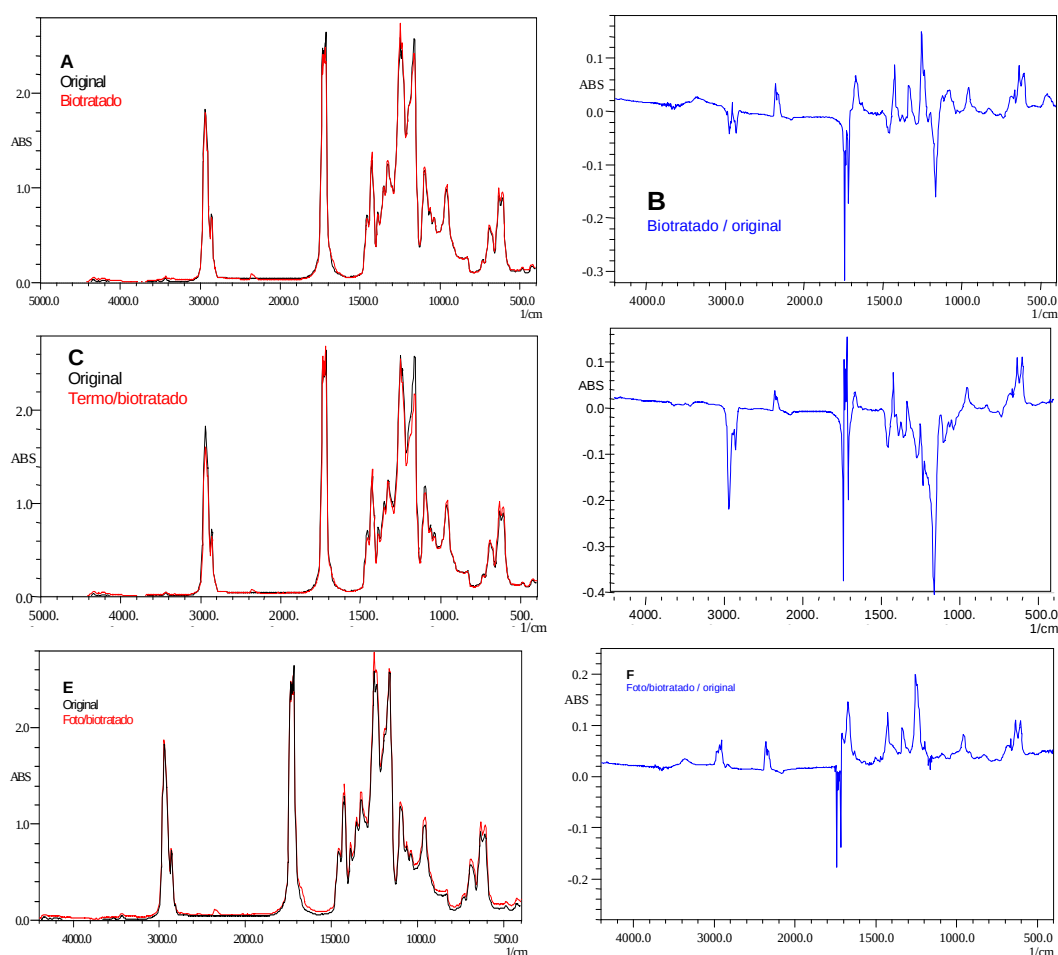


Figura 17- Espectro de absorção FTIR de filmes da blenda PVC/PCL 3:1:

- (A) __original / __ biotratado com *A. fumigatus*
- (B) espectro diferencial: biotratado com *A. fumigatus* / original
- (C) __original / __ termotratado (130°C) e biotratado com *A. fumigatus*
- (D) espectro diferencial: __ termotratado (130°C) e biotratado com *A. fumigatus* / original
- (E) __original / __ fototratado (10 h) e biotratado com *A. fumigatus*
- (F) espectro diferencial: __ fototratado (10 h) e biotratado com *A. fumigatus* / original

As principais mudanças observadas nestes espectros estão apresentadas na tabela 17:

Tabela 17: Mudanças espectrais no FTIR dos filmes de PVC/PCL 3:1.

PVC/PCL3:1	ν (1/cm)	atribuição
fototratado	2866	C-H
	1753-1708	C=O (fases amorfa e cristalina)
	1400	C-O
	1280-1230	C-H
	711-669	C-Cl
termotratado	2866	C-H
	1745-1720	C=O (fases amorfa e cristalina)
	1400	C-O
	1174	C-C(=O)-O
	1050	C-O
biotratado	-----	-----
foto/biotratado	1700	C=O
termo/biotratado	1050	C-O

O filme biotratado da blenda PVC/PCL 3:1 não apresentou mudanças significativas (figura 17-B).

Na figura 17-D, o espectro diferencial do filme da blenda PVC/PCL 3:1 foto/biotratado X original apresenta mudanças na região de 1700 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento de grupos C=O .

No espectro diferencial da blenda termo/biotratada (figura 17-F), observa-se diminuição da banda à 1050 cm^{-1} , atribuída à deformação angular de grupos C-O.

Apesar da absorção ser muito grande nestes espectros, acima de 3,0, portanto exigindo um maior cuidado na confiabilidade dos resultados, percebemos mudanças nos grupos carbonila, com diminuição destes grupos nas 3 figuras (17-B,D,F). Não se levando em conta as outras mudanças devido a alta absorção apresentada nestes casos.

8.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

8.3.1. FILMES DE PVC

8.3.1.1. Filmes de PVC biotratados, fototratados, termotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium*/Aspergillus fumigatus.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica importante na investigação das propriedades e comportamento dos materiais poliméricos, que revela detalhes interessantes sobre as superfícies poliméricas modificadas. Neste sentido foi utilizada para observar os tipos de mudanças após os diferentes tratamentos.

As micrografias apresentadas são representativas do filme como um todo. Na figura 18 representa-se as micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de PVC.

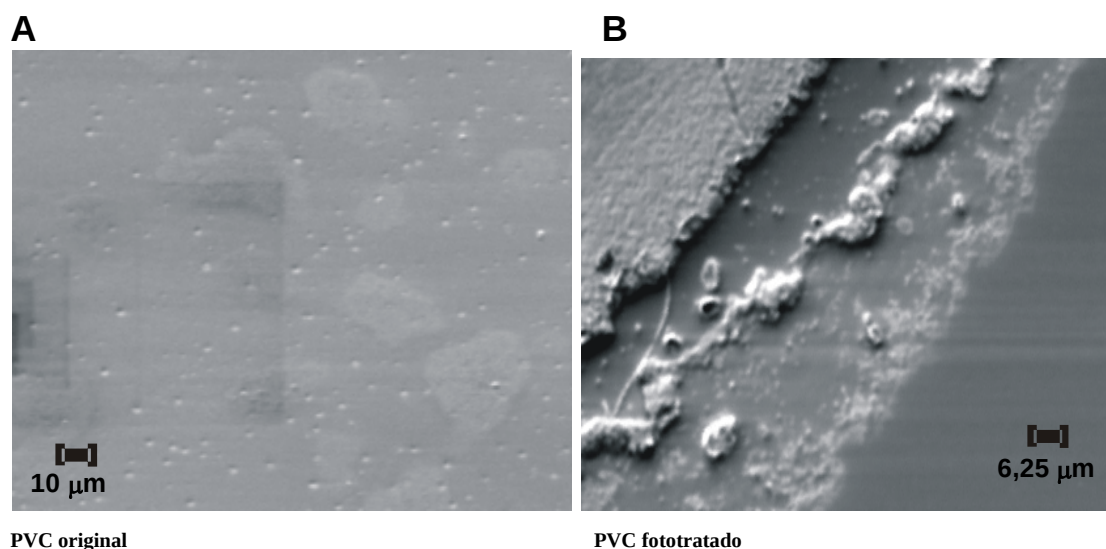


Figura 18 - MEV de filmes de PVC:

- A) original (500 X)
- B) fototratado (800 X)

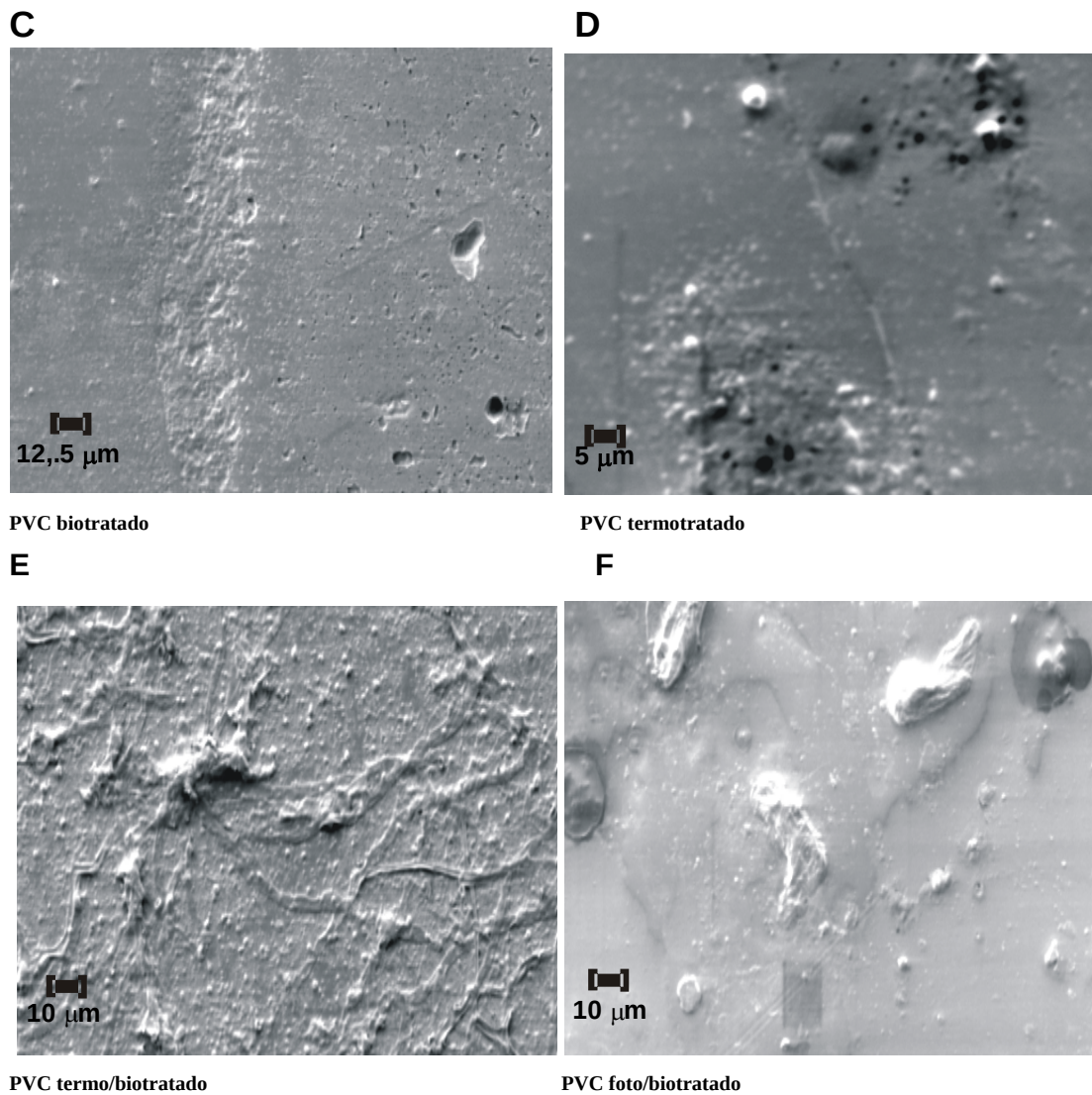


Figura 18 - MEV de filmes de PVC:

C) biotratado (400 X)

D) termotratado (1000 X)

E) termo/biotratado (500 X)

F) foto/biotratado (500 X)

Através da micrografia do filme de PVC (figura 18-A) pode-se observar a presença de microdomínios ou heterogeneidades em toda a sua extensão, atribuídas à formação de géis secundários, provocados pela evaporação e saída do solvente (MARTINS – FRANCHETTI & ATVARIS, 1995).

Quando o filme foi fototratado por UV, durante 10 horas (Figura 18-B), observou-se erosões que percorrem toda a superfície e bolhas, provocadas pela saída de HCl.

O filme termotratado à 130°C por 1 hora (Figura 18-C), apresenta domínios menores, com aparência de bolhas.

Quando o filme foi biotratado em meio líquido enriquecido com Saboraud e Malte e fungos *Phanerochaete chrysosporium* e *Aspergillus fumigatus*, por 4 meses (Figura 18-D), que apresenta erosões e grandes bolhas.

Na figura 18-E (filme termo/biotratado), observa-se estruturas em relevo, interligadas em toda extensão.

No filme de PVC foto/biotratado (Figura 18-F), verifica-se estrutura em relevo e bolhas.

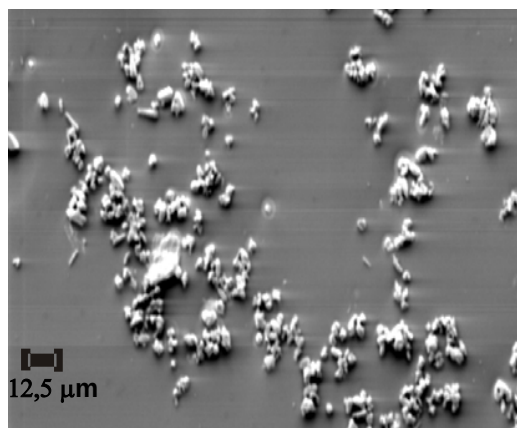
O espectro UV-Vis do PVC apresentou modificações com o tratamento térmico do PVC, indicando a existência de grupos polienos em sequência na cadeia, devido à desidrocloração, o que pode ser visualizado no MEV, por formação de bolhas e no FTIR, por mudanças estruturais na região de 711 a 669 cm^{-1} , atribuída à deformação axial C-Cl.

Este estudo da superfície dos filmes de PVC, mostrou que sua morfologia muda significativamente, quando submetidos a diferentes condições e tratamentos, tais como luz (UV), calor e microrganismos.

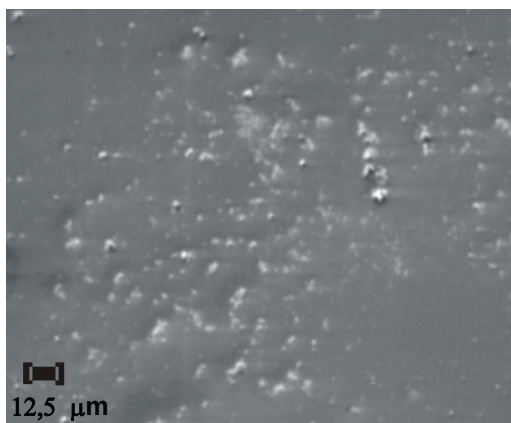
Quando são somados diferentes tratamentos, a morfologia observada é diferente daquela provinda de um tratamento apenas. Isto indica a importância da aplicação do pré-tratamento à matriz de PVC (polímero sintético) para facilitar sua transformação (degradação), confirmados no UV-Vis, através da observação de grupos polienos (saída de cloreto de hidrogênio) após o termotratamento. Ainda é interessante, neste caso, salientar que o duplo tratamento (termo/bio), ou seja, primeiro o calor e depois o biotratamento com fungos, leva a uma morfologia

peculiar, com a presença de estruturas parecidas, com a própria morfologia dos fungos (como se tivessem deixado no filme "impressões digitais"). Isto sugere uma espécie de adesão fungo-superfície polimérica, que deixa a marca impressa na superfície do filme, mesmo sem a presença do fungo.

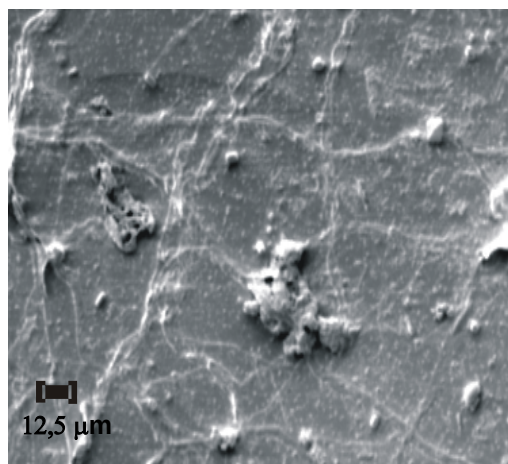
8.3.1.2. Filmes de PVC biotratado, foto/biotratado e termo/biotratado com *Aspergillus fumigatus*.

A

PVC biotratado

B

PVC foto/biotratado

C

PVC termo/biotratado

Figura 19- MEV de filmes de PVC

A) Biotratado (400 X)

B) foto/biotratado (400 X)

C) termo/biotratado (400 X)

Na figura 19 são apresentadas as micrografias dos filmes de PVC biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados.

Observa-se na micrografia do filme biotratado (figura 19-A), a presença de estruturas organizadas de grãos isolados ou interligados (chamados de domínios).

A micrografia do filme foto/biotratado (figura 19-B), isto é, filme primeiramente submetido ao tratamento de luz UV, por 10 horas e posteriormente levado ao biotratamento, apresentou microdomínios na superfície polimérica, sugerindo defeitos estruturais na matriz polimérica.

Verifica-se na micrografia do filme termo/biotratado (figura 19-C), estruturas em relevo interligadas por toda a extensão da superfície, com estruturas semelhantes às hifas fúngicas.

Este estudo mostrou que o filme de PVC e blendas biotratadas e foto/biotratadas sofre maiores modificações quando submetido ao biotratamento com o consórcio de dois fungos, quando comparado com o tratamento somente com *Aspergillus fumigatus*, observadas também por UV-Vis, com o deslocamento de grupos carbonílicos e por FTIR, com o aparecimento de banda indicativa de grupos carbonílicos.

O tratamento térmico mostra ser importante como pré-tratamento, facilitando também a adesão do fungo *Aspergillus fumigatus*.

8.3.2. FILMES DE PCL

8.3.2.1. Filmes de PCL biotratados, fototratados, termotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium*/Aspergillus fumigatus.

Na figura 20 estão representadas as micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de PCL

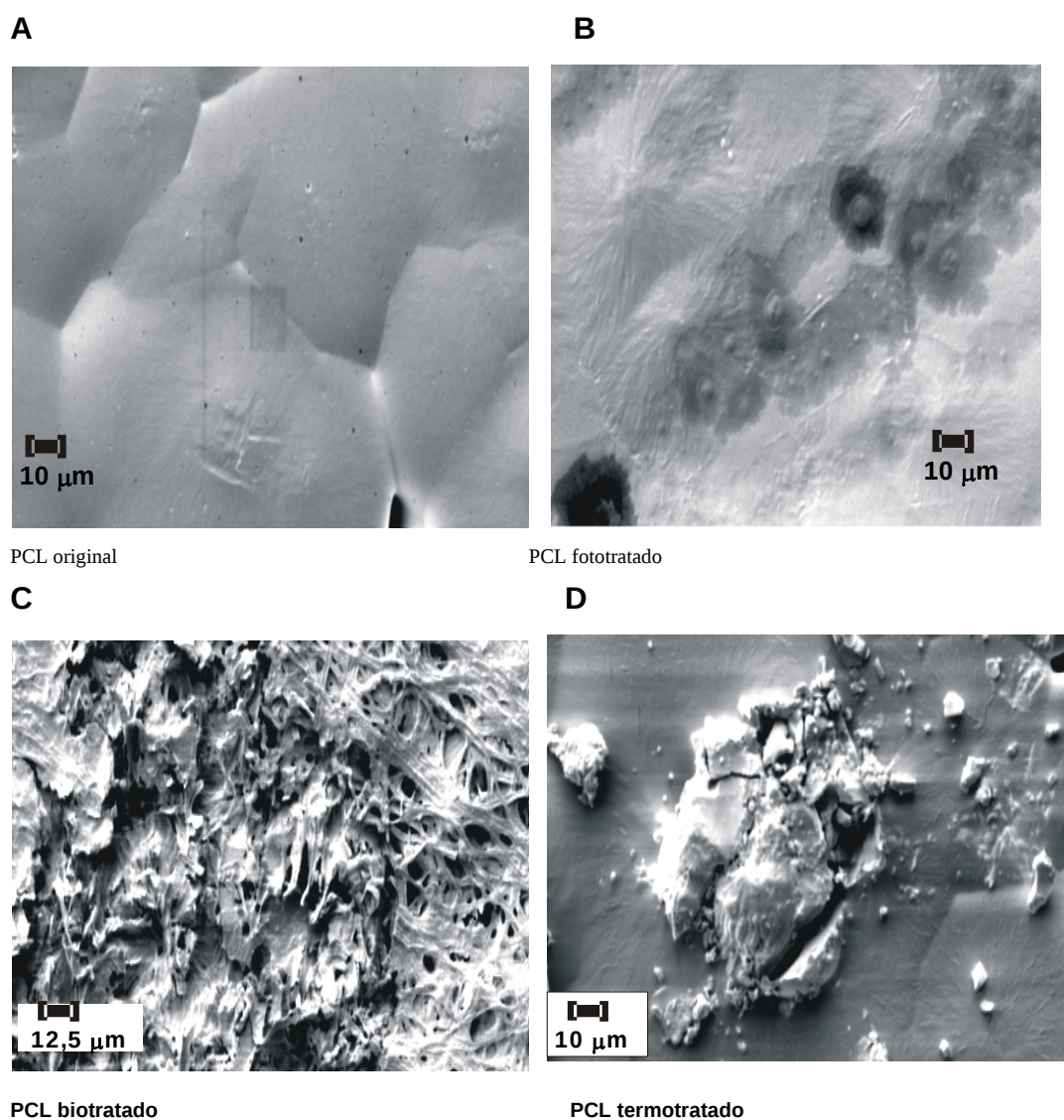


Figura 20- MEV de filmes de PCL

- A) original (500 X)
- B) fototratado (500 X)
- C) biotratado (400 X)
- D) termotratado (500 X)

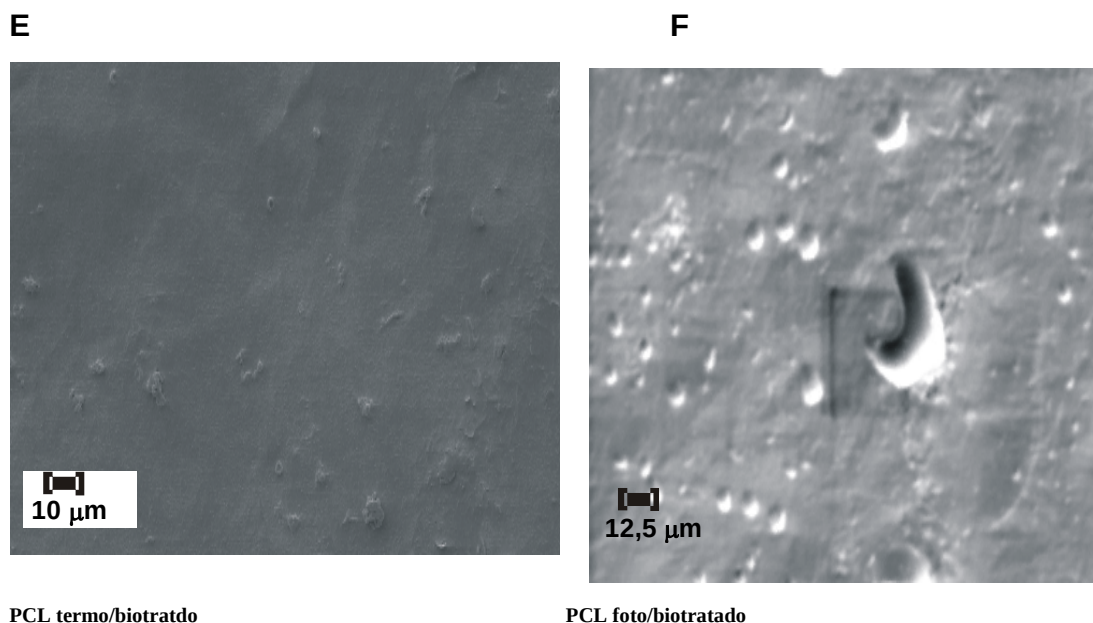


Figura 20- MEV de filmes de PCL

E) termo/biotratado (500 X)

F) foto/biotratado (400 X)

A micrografia do filme original (Figura 20-A), mostrando hexágonos interligados em toda a extensão da superfície do polímero. Estas formações parecem com formações de géis de PCL, de acordo com a literatura (KACZMAREK et al., 1996). Filmes de PCL com cadeia reticulada possuem alta estabilidade térmica, e ótima transparência (DARWIS et al., 1998). O processo de gelificação devido à reações de entrelaçamento de cadeias é causado pela aglomeração de partículas (KACZMAREK et al., 1996).

Na micrografia do filme fototratado (figura 20-B) verifica-se uma superfície lisa, com esferas de géis diminuídas e domínios com aparência de bolhas. A superfície polimérica com esferas de géis menores e mais lisas provavelmente são formadas por regiões amorfas (DARWIS et al., 1998). A região amorfa do PCL, após os pré-tratamentos (foto e termo), é visualizada por MEV, apresentando formações de géis diminuídos.

Observa-se na micrografia do filme termotratado (Figura 20-C), bolhas com domínios em torno. Na microscopia do filme biotratado (Figura 20-D), verifica-se

crateras esparsas na superfície do filme, como bolhas causadas pela ação microbiana.

Verifica-se domínios em relevo e bolhas na micrografia do filme termo/biotratado (Figura 20-E).

O filme foto/biotratado (Figura 20-F) mostra em sua micrografia grandes bolhas.

Neste estudo, observa-se que os diferentes tratamentos aplicados aos filmes de PCL, produziram diferentes morfologias para cada tratamento. A estrutura do PCL, essencialmente cristalina fica prejudicada em sua regularidade. Exemplo: fototratamento com UV. A estrutura de gel organizada originalmente, agora apresenta bolhas. Com microrganismos, a superfície do filme tem aspecto de um material que sofreu corrosão. Com o calor, percebe-se ainda a estrutura de gel, mas com domínios salientes sobre esta estrutura. Quando são aplicados duplos tratamentos, a morfologia do polímero é diferente daquela provinda de apenas um tratamento.

Portanto, é importante somar tratamentos e obter diferentes efeitos na transformação (degradação) do PCL, considerado na literatura um polímero biodegradável.

8.3.2.2. Filmes de PCL biotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Aspergillus fumigatus*.

A figura 21 traz as micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de PCL.

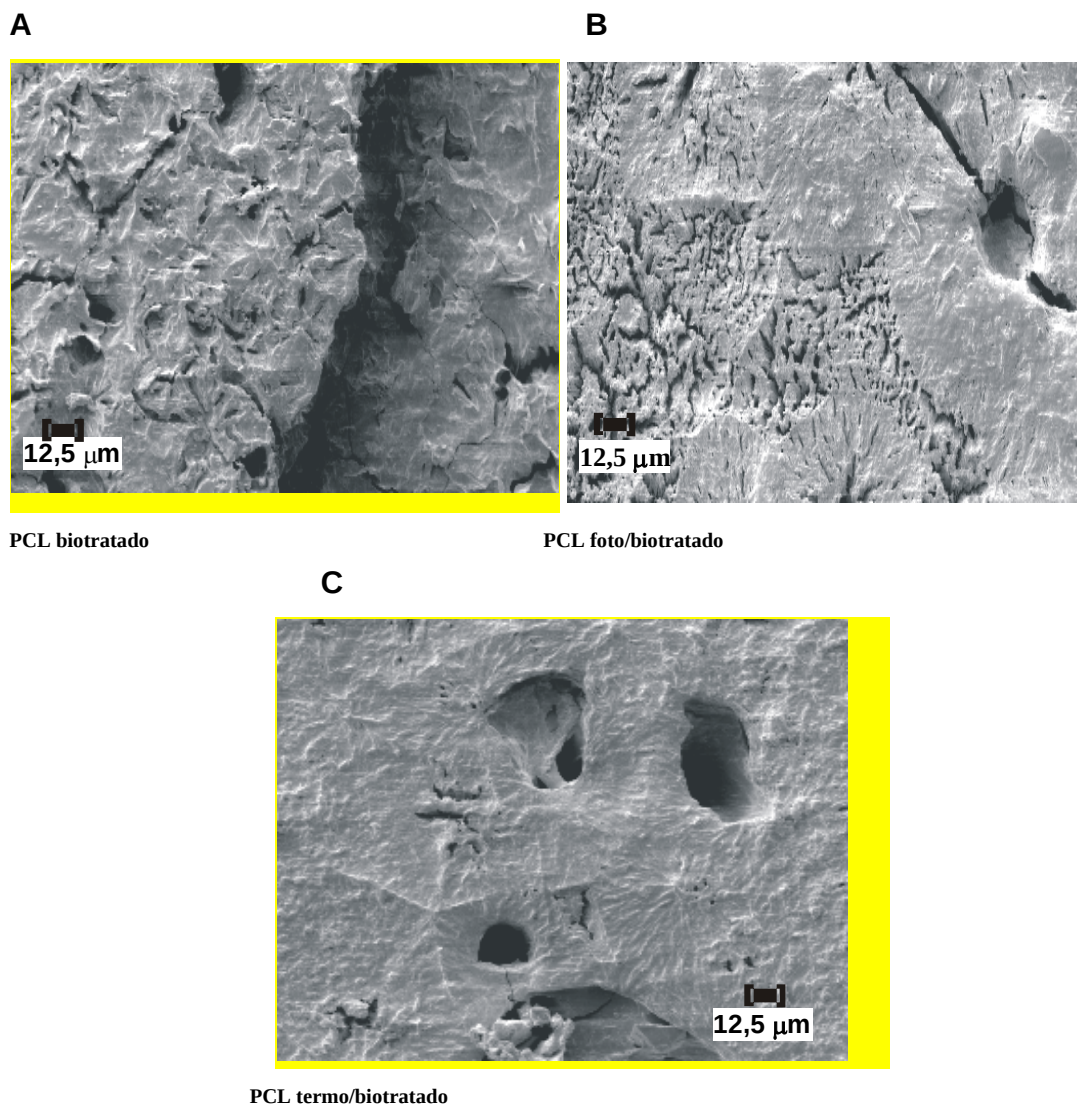


Figura 21- MEV de filmes de PCL

A) biotratado (400 X)

B) foto/biotratado (400 X)

C) termo/biotratado (400 X)

Através destes resultados pode-se verificar a presença de crateras e buracos por toda a extensão do filme, quando submetido a apenas o biotratamento (figura 21-A).

Quando o filme foi foto/biotratado (figura 21-B), crateras, erosões estendidas por toda superfície e diminuição dos géis (região amorfa), ocasionado pelo fototratamento.

O filme termo/biotratado (figura 21-C), apresenta em sua foto representativa, buracos e rugosidades por toda a extensão do filme, aparentando a adesão superficial do fungo, podendo ter estendido ao interior do filme.

O filme termo/biotratado (figura 21-C) por *Aspergillus fumigatus* aparenta maiores modificações quando comparado com o filme termo/biotratado com os dois fungos em consórcio neste caso (figura 20-E).

8.3.3. FILMES DA BLENDAS PVC/PCL 1:1

8.3.3.1. Filmes de blenda PVC/PCL 1:1 biotratados, fototratados, termotratados, foto/biotratados e termo/biotratados com *Phanerochaete chrysosporium*/ *Aspergillus fumigatus*.

Considerando os resultados obtidos através da técnica UV-Vis e FTIR, utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificar mudanças superficiais na cadeia polimérica da blenda, com a ação de dois fungos. Na figura 22, são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de blendas PVC/ PCL 1:1, submetidas a diferentes tratamentos.

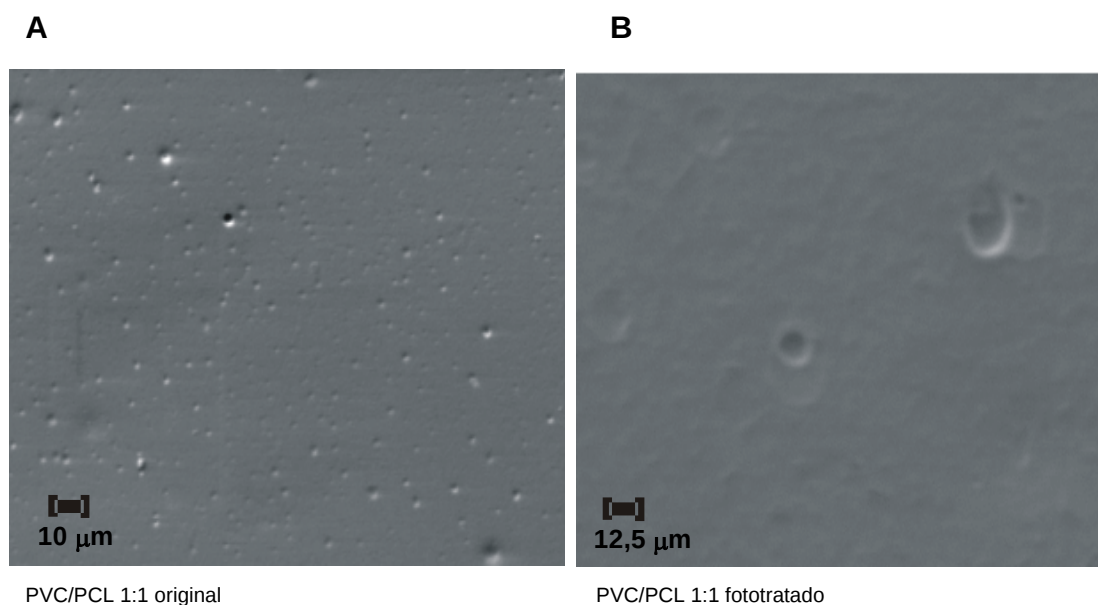


Figura 22 - MEV de filmes de blenda PVC/PCL 1:1:

- A) original (500 X)
- B) fototratado (400 X)

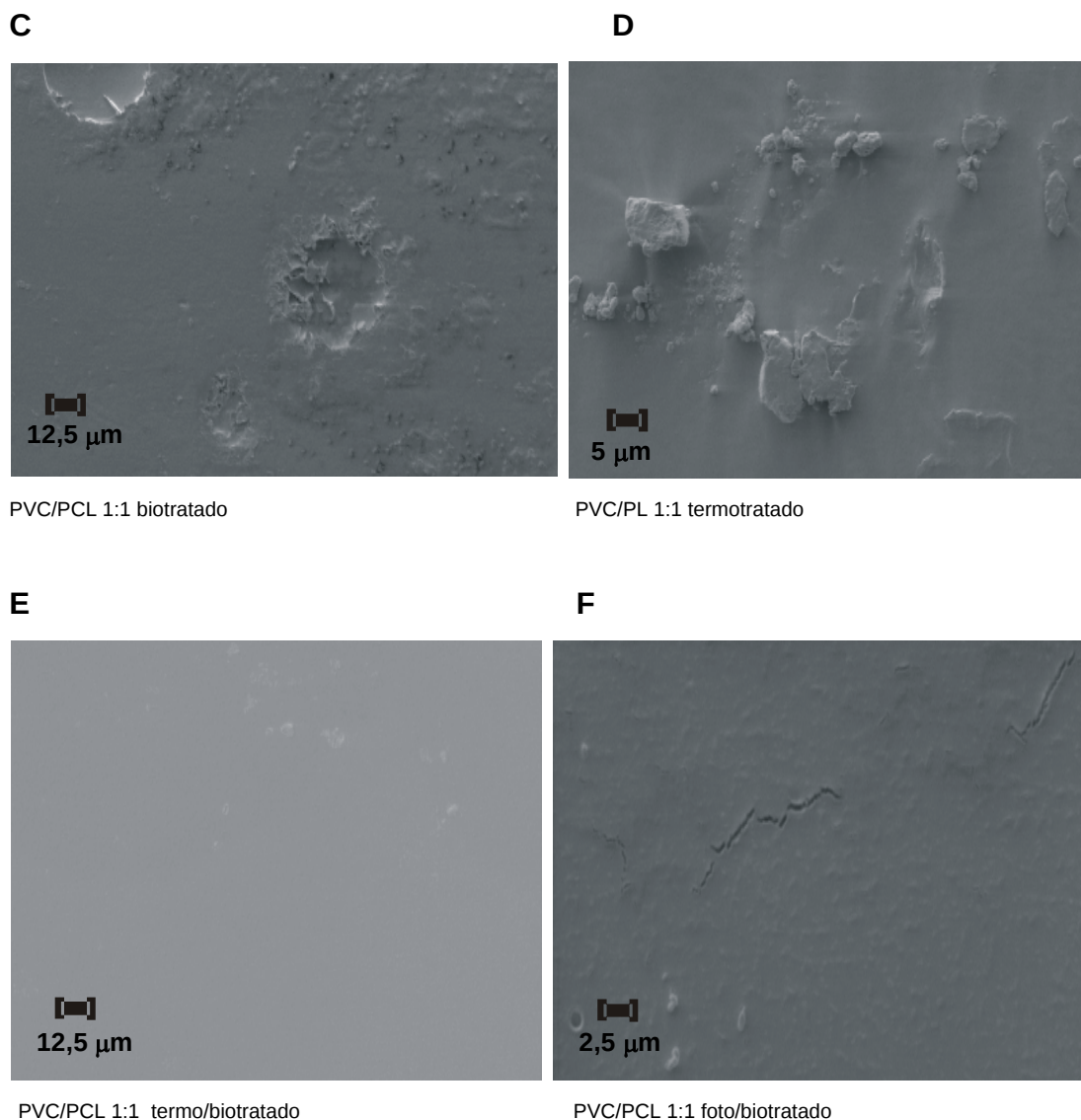


Figura 22- MEV de filmes de blenda PVC/PCL 1:1

- C) biotratado (400 X)
- D) termotratado (1000 X)
- E) termo/biotratado (400 X)
- F) foto/biotratado (2000 X)

Conforme a figura 22-A, pode-se observar que o filme original possui superfície lisa com microdomínios ou heterogeneidades em toda a sua extensão, que podem ser atribuídas à formação de géis secundários devido a miscibilidade da blenda e/ou saída do solvente (FRANCHETTI & ATVARS, 1995).

Quando o filme foi fototratado (figura 22-B), observa-se domínios menores com aparência de bolhas.

O filme biotratado (Figura 22-C) apresenta em sua superfície, domínios em relevo, provocados pelo ataque microbiano. Observa-se também domínios com aparente formação de bolhas esparsos por toda a superfície.

Para o filme termotratado (Figura 22-D) apresenta domínios em relevo.

No filme termo/biotratado (Figura 22-E), é verificado microdomínios ou heterogeneidades da blenda.

A micrografia do filme foto/biotratado (Figura 22-F) mostra domínios com aparente erosões e bolhas. O filme da blenda (original, Figura 22-A), tem uma morfologia parecida com a do PVC (Figura 20-A), ou seja, não tem mais as características formações cristalinas de géis do PCL (Figura 22-A). Esta mudança de morfologia da blenda, sugere uma certa interação entre os dois polímeros, pelo menos no que se relaciona a sua superfície. Verificou-se ainda, que o duplo tratamento da blenda (foto/bio) não modificou drasticamente a sua superfície, como no caso dos filmes dos polímeros isolados: PVC e PCL. Isto sugere que superfície da blenda está de certa maneira, protegida, em relação aos polímeros isolados, devido a uma possível interação entre os dois polímeros misturados.

As blendas PVC/PCL 1:1 fototratadas, biotratadas e foto/biotratadas apresentaram mudanças morfológicas e estruturais, porém o termotratamento apresentou poucas mudanças estruturais e morfológicas. A análise dos resultados permitem concluir que a matriz da blenda polimérica PVC/PCL 1:1, está mais protegida de estímulos termo/biológicos devido a interações entre os grupos carbonílicos do PCL e grupos H-C-Cl do PVC.

O termotratamento auxilia a biodegradação do PVC, porém prejudica a biodegradação da blenda, devido a uma possível proteção gerada pela interação entre os grupos carbonílicos e clorados (PVC), principalmente na blenda PVC/PCL 1:1.

8.3.3.2. Filmes de blenda PVC/PCL 1:1 biotratada, foto/biotratada e termo/biotratada com *Aspergillus fumigatus*.

Considerando os resultados obtidos com a ação de dois fungos, tem-se como objetivo verificar as mudanças superficiais ocasionadas por apenas *Aspergillus fumigatus*. Serão apresentadas na figura 23, as micrografias dos filmes da blenda PVC/PCL 1:1.

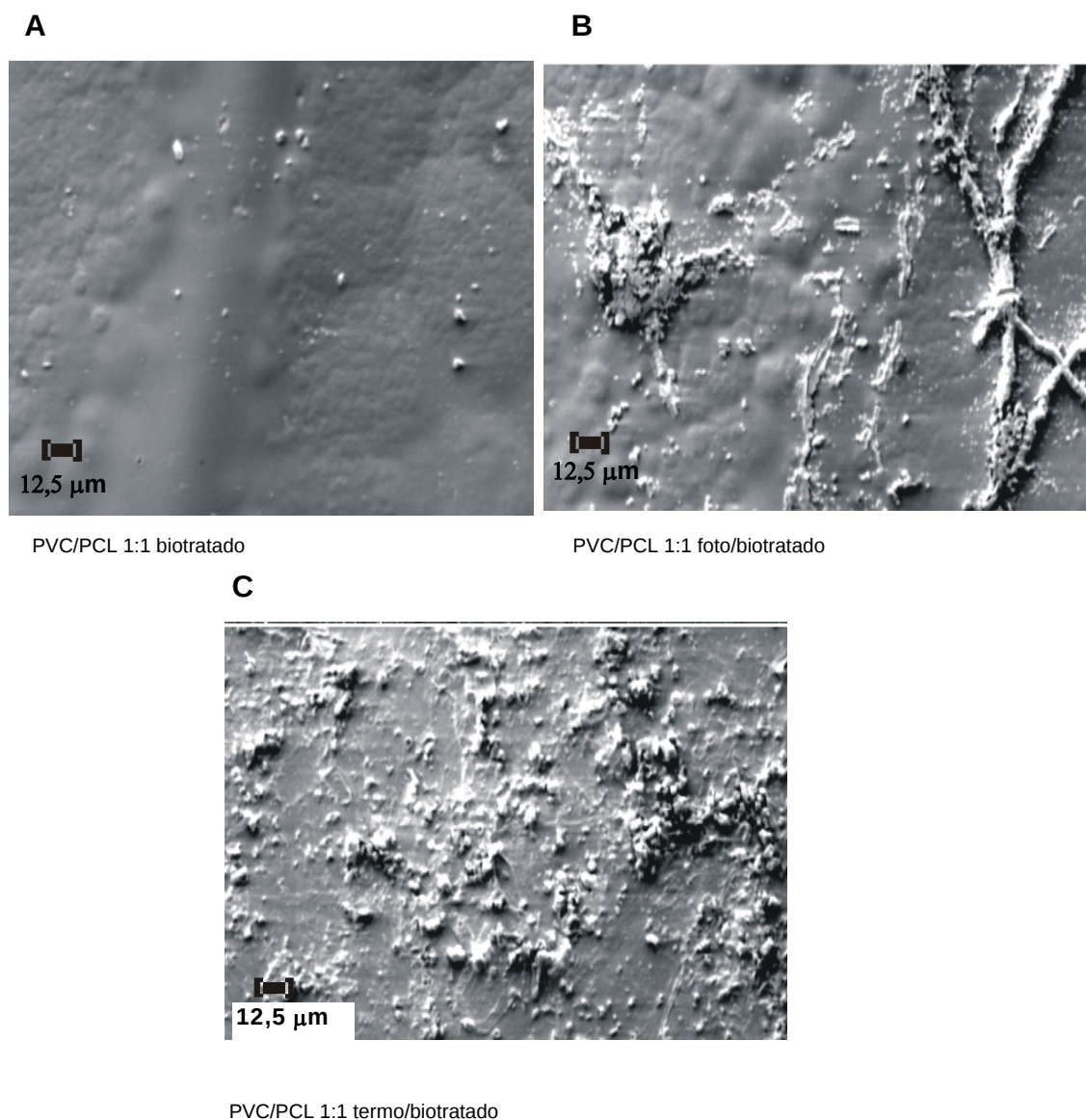


Figura 23- MEV de filmes da blenda PVC/PCL 1:1

A) biotratado (400 X)

B) foto/biotratado (400 X)

C) termo/biotratado (400 X)

Na figura 23-A (filme biotratado), verifica-se microdomínios ou heterogeneidades na superfície. Essas heterogeneidades podem ser atribuídas à saída do solvente e/ou miscibilidade da blenda ou provocados pelo ataque microbiano. O filme tratado somente com *Aspergillus fumigatus* mostrou menores modificações morfológicas em relação ao tratamento biológico com *Phanerochaete chrysosporium*/*Aspergillus fumigatus* (figura 22-C).

O filme foto/biotratado (figura 23-B) apresentou em grandes domínios por toda a extensão do filme, sugerindo adesão microbiana na superfície polimérica.

Foi verificado na micrografia do filme termo/biotratado (figura 23-C), domínios por toda a extensão do filme, aparentando ter sofrido ataque microbiano.

Este estudo mostrou que o biotratamento com *Aspergillus fumigatus* (figura 23-A) não apresentou mudanças significativas, enquanto que no termo/biotratamento (figura 23-C) e no foto/biotratamento (figura 23-B) foi observado grandes modificações na superfície polimérica.

Verifica-se que pré-tratamentos com luz ou calor facilitam a interação do fungo *Aspergillus fumigatus*, porém parece que a adesão é maior quando se trata do consórcio de fungos. Este resultado também foi verificado pela técnica de UV-Vis, com o deslocamento de grupos carbonílicos e aparecimento destas bandas bem definidas, quando foto/bio e termo/biotratada e através do FTIR, com o aparecimento de grupos carbonílicos e desidrocloração da blenda.

8.3.4. FILMES DE BLENDA PVC/PCL 3:1

8.3.4.1. Filmes de blenda PVC/PCL 3:1 biotratada, fototratada, termotratada, foto/biotratada e termo/biotratada com *Phanerochaete chrysosporium*/*Aspergillus fumigatus*.

Considerando os resultados interessantes obtidos com a blenda 1:1, utilizou-se a blenda 3:1 para verificar o efeito de um polímero sobre o outro e investigar as mudanças superficiais na cadeia polimérica da blenda.

Na figura 24, representa-se as micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de blendas PVC/ PCL 3:1

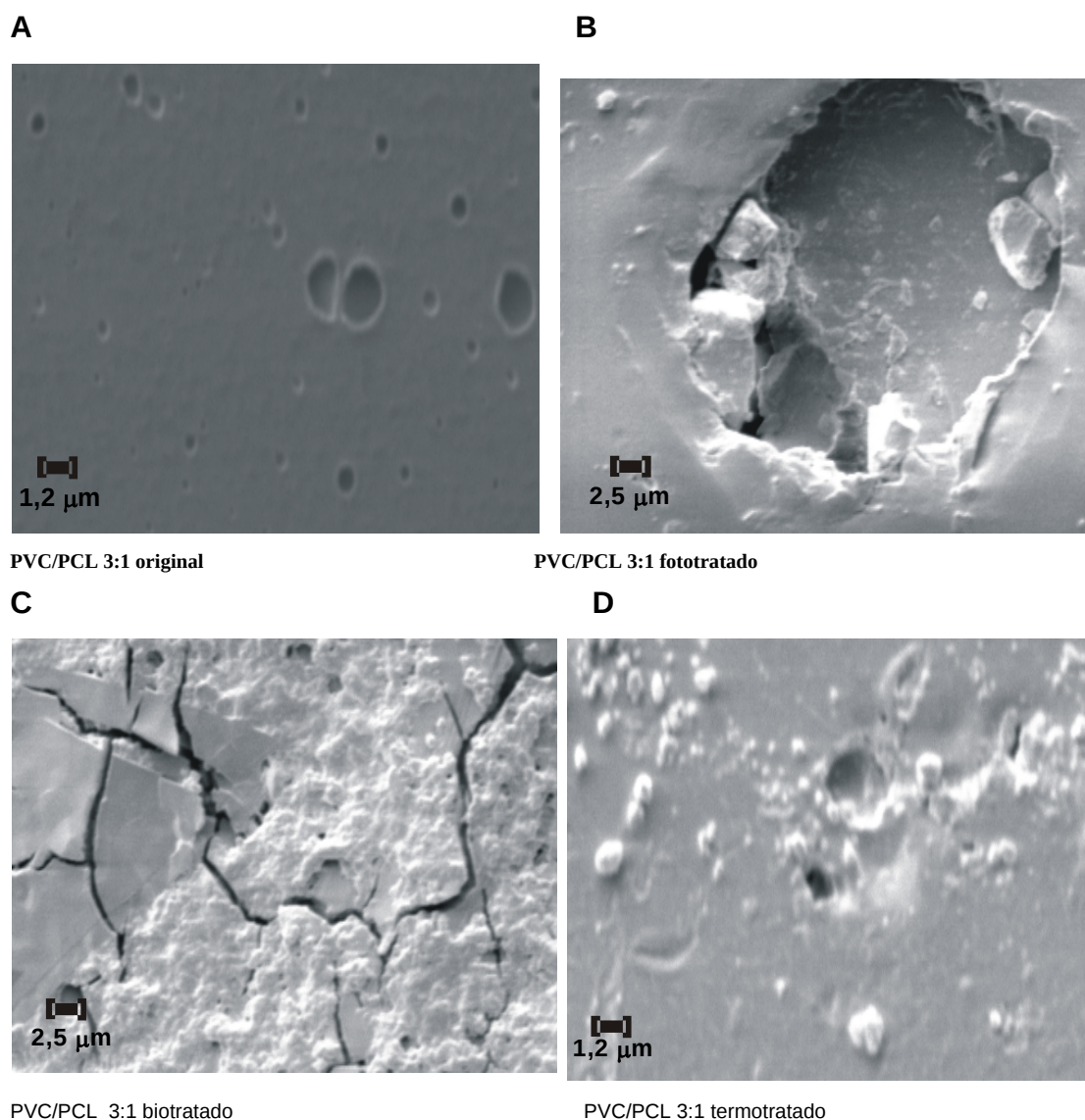


Figura 24- MEV de filmes de blenda PVC/PCL 3:1

- A) original (4000X)
- B) fototratado (2000 X)
- C) biotratado (2000X)
- D) termotratado (4000 X)

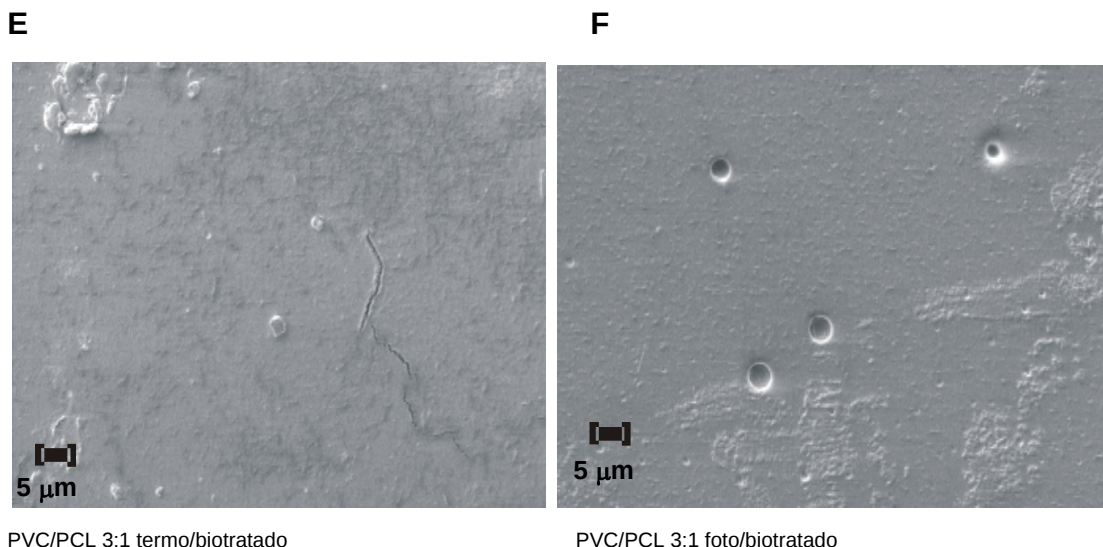


Figura 24- MEV de filmes de blenda PVC/PCL 3:1

E) termo/biotratado (1000 X)

F) foto/biotratado (1000 X)

A micrografia do filme original (Figura 24-A), apresenta domínios, com aparência de crateras provocadas pela saída do solvente.

No filme fototratado (Figura 24-B), verifica-se grandes bolhas, esparsas pela superfície do filme.

Na micrografia do filme biotratado (Figura 24-C), observa-se estruturas em relevo e erosões esparsas por toda a superfície do filme.

O filme termotratado (Figura 24-D) mostra domínios centralizados por bolhas.

Na figura 24-E (filme termo/biotratado), é observada estruturas em relevo esparsas por toda a superfície e erosão.

Na figura 24-F, (filme foto/biotratado), pode-se verificar estruturas em relevo esparsas por toda a superfície e domínios, apresentando formação de bolha.

Através deste estudo, verificou-se que os filmes da blenda PVC/PCL 3:1 apresentaram bolhas, que são observadas no MEV, indicando perda de HCl e/ou oxidação na matriz polimérica, o que se torna muito favorável para a biodegradação. O termotratamento indicou pequenas mudanças, com formação de bolhas (MEV) e formação de políenos (UV-Vis), o que demonstra a liberação de

HCl. O fototratamento indica mudanças estruturais (FTIR) e grandes bolhas por todo o filme (MEV), o que pode ter sido causado por uma forte oxidação.

8.3.4.2. Filmes da blenda PVC/PCL 3:1 biotratada, foto/biotratada e termo/biotratada com *Aspergillus fumigatus*.

Em função dos resultados obtidos com a ação de dois microrganismos, é interessante analisar as mudanças superficiais na cadeia polimérica da blenda 3:1 com a ação de apenas um fungo.

A figura 25 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura dos filmes de blendas PVC/PCL 3:1.

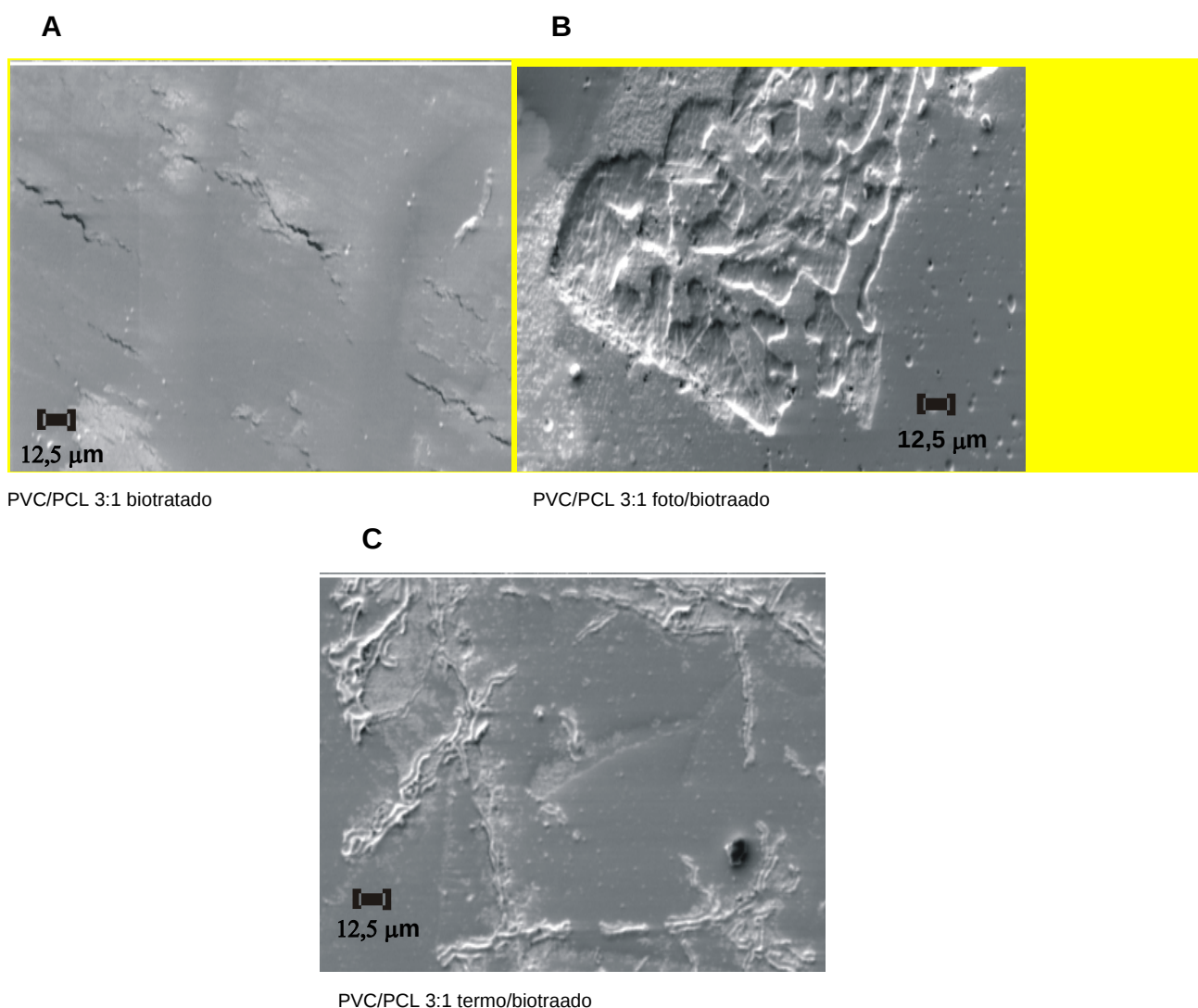


Figura 25- MEV de filmes de blenda PVC/PCL 3:1

- A) biotratada (400 X)
- B) foto/biotratada (400 X)
- C) termo/biotratada (400 X)

Pode-se observar na micrografia do filme biotratado (figura 25-A), erosões esparsas por toda superfície.

Na micrografia do filme foto/biotratado (figura 25-B), verifica-se crateras e bolhas na superfície do polímero.

A micrografia do filme termo/biotratado (figura 25-C) apresenta bolhas e estruturas em relevo estendidas por toda a superfície.

Este estudo mostra novamente que a associação de dois fungos com pré-tratamentos apresentam maiores mudanças quando se compara apenas o biotratamento com *Aspergillus fumigatus*, indicando que pode haver um efeito sinérgico entre tratamentos com luz ou calor e adesão microbiana (figura 24-C).

Os pré-tratamentos (luz e calor) associados com o biotratamento parecem facilitar a interação fungo-superfície polimérica, como visto no filme termo/biotratado (figura 25-C), que mostra a presença de estruturas parecidas com hifas fúngicas, impressas na superfície da matriz polimérica. Este resultado é confirmado através do aparecimento de grupos polienos (saída de cloreto de hidrogênio) e deslocamento de grupos carbonílicos observados no UV-Vis.

Verificou-se ainda, através destes métodos, que dois fungos empregados no tratamento são mais eficientes, para a degradação da superfície, do que um fungo apenas.

9. CONCLUSÕES

Filmes e blendas PVC/PCL pré-tratados com luz, calor e biotratadas com suspensão dos fungos *Aspergillus fumigatus* e *Phanerochaete chrysosporium* sofrem modificações estruturais e morfológicas significativas.

Os pré-tratamentos (luz e calor) parecem facilitar a adesão microbiana na superfície polimérica das blendas PVC/PCL 3:1 e PVC/PCL 1:1, sendo que a interação microbiana na matriz polimérica é maior quando se trata da ação dos fungos *Aspergillus fumigatus* e *Phanerochaete chrysosporium*.

A blenda PVC/PCL 1:1 apresentou menores mudanças quando comparado com o PVC e PCL isolados e que a blenda 3:1 (UV-Vis), devido a possibilidade de uma interação intermolecular entre os componentes da blenda, dificultando a degradação (termo, foto, bio e os tratamentos associados).

A interação intermolecular dos componentes da blenda pode ser atribuída a uma possível ligação dos grupos C-O (do PCL) e H-C-Cl (do PVC) (efeito protetor de um polímero sobre o outro)

10. PERSPECTIVAS FUTURAS

Verificação da biotransformação de filmes de blendas (polímeros sintéticos persistentes com diferentes polímeros biodegradáveis) em suspensão líquida de mistura de microrganismos, alternando entre microrganismos aeróbios e anaeróbios.

Biotratamento de blendas com aumento do tempo de incubação.

Analisar a biodegradação de novas blendas (PCL e outro polímero) e a cristalinidade da blenda, com pré-tratamentos, afim de compreender a formação de géis do PCL quando misturado com outros polímeros.

Investigar mecanismos de fotodegradação de blendas, através do emprego de 2, 3, 4 amostras de filmes, postos juntos, em frente à fonte de UV (Fotodegradação versus espessura dos filmes).

Verificar a biodegradação (com culturas mistas de microrganismos) de blendas poliméricas obtidas por extrusão.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUD-ZEID,D.-M.; MÜLLER, R.-J.; DECKWER, W.-D. Degradation of natural and synthetic polyester under anaerobic conditions. **J. Biotechnol.**,v.86, p.113-126,2001.
- ADHIKARI, R.; LACH, R.; MICHLER, G.H.; WEIDISCH, R.; GRELLMANN, W.; KNOLL, K. Morphology and crack resistance behavior of binary block copolymer blends. **Polymer**, v. 43, p. 1943-1947, 2002.
- ALBERTSSON,A.C.; KARLSSON,S. Macromolecular architecture for degradable polymers. **JMS-Pure Appl.Chem.**, p.1571-1579,1996.
- AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current, developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyester, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polym. Internat.**, v.47, p. 89-144, 1998.
- ANON, M.C. Curso básico Intensivo de Plásticos (CBIP). **Jornal de plásticos**, Niterói, 1997.
- ANTON-PRINET, C. et al. Photoageing of riding PVC-II. Degradation thickness profiles. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.60, p.275-81, 1998.
- AOYAGI,Y., YAMASHITA, K., DOI, Y. Thermal degradation of poly [(R)-3-hydroxybutirate], poly[ε-caprolactone] and poly[(S)-lactide]. **Polym.Degrad.Stabil.**,v.76, p.53-59,2002.

- AUGUSTA, J. et al. A rapid evaluation plate-test for the biodegradability of plastics. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, USA, v.39, p. 673-678,1993.
- BEI, J., HE, W., HU, X., WANG, S. Photodegradation behavior and mechanism of block copoly (caprolactone-ethylene glycol). **Polym. Degrad. Stabil.**, v.67, p.375-380,2000.
- BELTRÁN,M; GARCIA, J.C.; MARCILLA, A. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. **Eur. Polym. J.**, v. 33, p. 453-462, 1997.
- BENTO, F.M.; GAYLARDE, C.C. Biodeterioration of stored diesel oil: studies in Brazil. **Intern. Biodeterior. Biodegrad.**, v. 47, p. 107-112, 2001.
- BILLINGHAM, N.C. Macromol. Symp. In: POPSIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.65, p.405-14, 1999.
- CANTO, Eduardo Leite. Plástico: bem supérfluo ou mal necessário? **Coleção Polêmica**, Ed. Moderna, São Paulo, 2000.
- CARR, J.H.; ANDERSON, R.L.; FAVERO, M.S. Comparison of chemical dehydration and critical point drying for the stabilization and visualization of aging biofilm present on interior surfaces of PVC distribution pipe. **J. Appl. Bact.**, v.80, p.225-232, 1996.
- CARLSSON, D.J.; KRZYMIEN, M.; PLEIZIER, G.; WORSFOLD, D.J.; DAY, M. Volatiles Release from Photodegrading, Pigmented PVC: Kinetic Changes. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.62, 413-419, 1998.
- CHOE, S.; Cha, Y-J; Lee, H.-S.; Yoon, J.S.; Choi, H.J. Miscibility of poly (3-hydroxybutirate-co-3-hydroxyvalerate) and poly (vinyl chloride) blends. **Polym.**, vol. 36, nº 26, p. 4977-4982, 1995.
- DARWIS, D.; MITOMO, H.; YOSHII, F. Enzymatic degradation of radiation crosslinked poly (ϵ -caprolactone). **Polym. Degrad. Stabil.**, p.259-267 1998
- DARWIS, D.; MITOMO, H.; ENJOJI,T.; YOSHII, F.; MAKUUCHI, K.. Degradability of radiation crosslinked PCL in the supercooled state under various environments. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.65, p.279-285, 1999.

- DECKER.C.; BALANDIER,M. Degradation of poly(vinyl chloride) by U.V.radiation – I. Kinetics and quantum yields. In: VERONELLI et al. Influence of thermal dehydrochlorination on the photooxidation kinetics of PVC samples. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.66, p.349-357,1999.
- DECKER.C.; BALANDIER,M. Degradation of poly(vinyl chloride) by U.V.radiation – I. Kinetics and quantum yields. **Eur. Polym. J.**, v.18, p.1085-1091.1982.
- DECKER.C. Degradation of poly(vinyl chloride) by U.V. radiation – II. Mechanism. **Eur. Polym. J.**, v.20, n.2, p.149-155, 1984.
- EKENSTEIN, G.O.R.A.; DEURING, H.; BRINKE, G.T.; ELLIS, T.S. Blends of caprolactam/caprolactone copolymers and chlorinated polymers. **Polym.**, nº 12, v. 38, p. 3025-3034, 1997.
- FLEMING, Hans-Curt. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.59, p.309-15, 1998.
- FRANCHETTI,S.M.M.; MARCONATTO, J.C. Decomposição térmica do PVC e detecção do HCl utilizando um indicador ácido-base natural. **Química nova na escola**, São Paulo, n.14, p.40-42, 2001.
- GU, J.-D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances . **Intern. Biodet. Biodegrad.**, v.52, 69-91, 2003.
- GUERZONI, M.E.; LANCIOTTI, R.; SINGAGLIA, I. Analysis of the interaction between autochthonous bacteria and packaging material in PVC bottled mineral water. **Microbial Res.**, 149 (2), 115-122, 1994.
- GUMARGALIEVA, K. Z. et al. The influence of biodegradation on the loss of plasticiser from poly(vinyl chloride). . **Polym. Degrad. Stabil.**, v.63, p.111-112, 1999.
- HOLLANDE,S.; LAURENT, J.-L. Study of discolouring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.55, p.141-145, 1997.
- HONDA, Y.; OSAWA, Z. Microbial denitrification of wastewater using biodegradable polycaprolactone. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.76, p.321-327,2002.

- IVÁN, B.; KELEN, T.; TUDÓS. Degradation and stabilization of polyvinyl chloride. In: JELLINEK, H.H.G. and KACHI, H. (ed). Degradation and stabilization of polymers, **Elsevier**, Amsterdam, cap. 8, p.483-684, 1989.
- JIAN, L.I.; DAFEI, Z.; DEREN, Z. The photo-degradation of PVC: part II – structural changes in PVC chains. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.31, p.1-7, 1991.
- KACZMAREK, Halina. Changes of polymer morphology caused by U.V. Irradiation: 1.Surface damage polymer, **Polym. Degrad. Stabil.**, v.37, p.189-94, 1996.
- KAMO, T.; KONDO, Y.; KODERA, Y.; SATO, Y.; KUSHIYAMA.; S. Effects of solvent on degradation of poly (vinyl chloride), **Polym. Degrad. Stabil.**, v.81, p.187-196, 2003.
- KARAL, O.; HAMURCU, E.; BAYSAL, B.M. Blends of polycaprolactone – poly (dimethylsiloxane) – polycaprolactone triblock copolymer with poly (vinyl chloride): preparation and characterization, **Polym. Degrad. Stabil.**, v.38, p. 6071-6078, 1997.
- KARLSSON,S. et al. In: Macromolecular architecture for degradable polymers. **JMS-Pure Appl. Chem.**, p.1571-1579,1998.
- KASUYA,K.-I., TAKAGI,K.-I., SHIWATARI, S.-I., YOSHIDA, Y., DOI, Y. Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.59, p.327-332, 1998.
- KIM, M.-N., LEE, A.-R., YOON, J.-S., CHIN, I.-J. Biodegradation of poly (3-hydroxybutirate), Sky-Green and Mater-Bi by fungi isolated from soils. **Eur. Polym. J.**, v.36, p.1677-1685, 2000.
- KIM, Y.C.; JUN, H.S.; CHANG, H.N.; WOO, S.I. Effect of polymer position in nutrient-salt ágar medium on fungal degradation of polycaprolactone. **Koren J. of Chem. Eng.**, v. 12, p. 320-324, 1995.
- KRIMM, S.; FOLT, V.L.; SHIPMANN, J.J.; BERENS, A.R. Infrared spectra and assignments for poly (vinyl chloride) and denterated analogs. **J. Polym. Sci., Part. A**, v. 1, p. 2621-2650, 1963.
- KUMAR, g.s.; KALPAGAM,V.; NANDI, U.S. Biodegradable polymers: prospects, problems and progress. **JMS-Macromol. Chem. Phys.**,C22, v. 2, p. 193-198, 1992.

- KWEON, H.Y.; YOO, M.K.; PARK, I.K.; KIM, T.H.; LEE, H.C.; LEE, H.S.; OH, J.-s.; AKAIKE, T.; CHO, C.-S. A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering. **Biomat.**, v.24, p.801-808, 2003.
- LA MANTIA, F.P. Handbook of polymer degradation. In: POSPISIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.65, p.405-14, 1999.
- LYMAR, E.S.; LI, B.; RENGANATHAN, V. Purification and characterization of a cellulose-binding β -glucosidase from cellulose-degrading cultures of *Phanerochaete chrysosporium*. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.61, 2976-2980, 1995.
- MAGLIO, G.; MIGLIOZZI, A.; PALUMBO, R. Thermal properties of di- and triblock copolymers of poly (L-lactide) with poly(oxyethylene) or poly (ϵ -caprolactone). **Polymer**, v.44, p. 369-375, 2003.
- MARTINS, M.A.M.; FERREIRA, I.C.; SANTOS, I.M.; QUEIROZ, M.J.; LIMA, N. Biodegradation of bioaccessible textile azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. **J. Biotechnol.**, v.89, p. 91-98, 2001.
- MARTINS - FRANCHETTI, S.M.; SILVA, E.R.; TROMBINI, R.C. Biotransformation of PVC films by liquid waste from landfill. **Arq. Inst. Biol.**, v.66, p. 133-136, 1999.
- PACI, M.; LA MANTIA, F.P. Influence of small amounts of polynilchloride on the recycling of polyethylenephtalate. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.63, p.441-445, 1999.
- POSPISIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.65, p.405-14, 1999.
- RATNER, B.D.; LLACH-SCAMPAVA, D.; CASTNER, D.G. ESCA surface characterization of four IUPAC reference polymers. **Biom.**, 14 (2), 148-152, 1993.
- RENTAD, R.; KARLSSON, S.; ALBERTSSON, A.-C. The influence of processing induced differences in molecular structure on the biological and non—

- biological degradation of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), P(3-HB-co-3-HV). **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 63, p.201-211, 1999.
- ROSA, D.S.; PANTANO FILHO, R. Biodegradação - um ensaio com polímeros. Ed. Moara, Itatiba, SP, 2003.
- SCHERER, T.M.; FULLER, R.C.; LENZ, R.W., GOODWIN, S. Hydrolase activity of an extracellular depolymerase from *Aspergillus fumigatus* with bacterial and synthetic polyesters. **Polym. Degrad. Stabil.**, v. 64, p. 267-275, 1999.
- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MERRILL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1979.
- SIVALINGAM, G.; KARTHIK, R.; MADRAS, G. Kinetics of thermal degradation poly (ϵ -caprolactone). **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 00,p.1-17, 2003.
- THOMAS, D.R.; CARSWELL, K.S.; GEORGOU, G. Mineralization of Biphenyl and PCBs by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, **Biotechnol. Bioengin.**, v.40, p.1395-1402, 1992.
- THOMAS, A.R.; HILL, E.C. *Aspergillus fumigatus* and supersonic aviation, 4 biocidal control. **Intern. Biodeterior. Biodegrad** , v. 48, p. 245-251, 2001.
- TORIKAI, A.; HASEGAWA, H. Accelerated photodegradation of poly (vinyl chloride). **Polym. Degrad. Stabil.**, v.63, p.441-45, 1999.
- TRIKEM S.A. – Organização Odebrecht – Ficha de informação do produto – certificada pela NBR ISSO 9001/14001, Rev. 03, marco, 2000.
- UTRACKI,L.A. Polymer blends handbook. In: POSPISIL, J. Degradation and aging of polymers blends. Thermomechanical and thermal degradation. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.65, p.405-14, 1999.
- VERONELLI,M., MAURO, M.; BRESADOLA, S. Influence of thermal dehydrochlorination on the photoxidation kinetics of PVC samples. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.66, p.349-57, 1999.
- VESS, R.W.; ANDERSON, R.L.; CARR, J.H.; BOND, W.W.; FAVERO, M.S. The colonization of solid PVC surfaces and acquisition of resistance to germicides by water micro-organisms. **J. Appl. Bact.**, v. 74, p.215-221, 1993.

- XU, X.; GUO, S. A study on morphological structure of low molecular weight PVC prepared by vibromilling degradation. **Polymer**, v. 4, n. 34, p.621-632, 1995.
- WEIG, M.; REICHARD, U.; GROB, U. Aspergillus fumigatus – virulence and opportunism? **Mycos.**, v.44, p. 351-355, 2001.
- WU, C.; GAN, Z. A novel method of studying polymer biodegradation. **Polymer**, v.18, p. 4429-4431, 1998.
- WU, C.-S. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. **Polym. Degrad. Stabil.**, v.80, p.127-134, 2003.
- YABANAVAR, A.V.; BARTHA, R. Methods for assessment of biodegradability of plastics films in soil. **Appl. Environ. Microbiol.**, v.60, p.3608-3614, 1994.
- www.bellevue.com.br/qualidades.htm, data de acesso: 11/10/2001.

11. APÊNDICE:

Relação de intensidade de absorção no IR (I_v/I_o) dos filmes puros e dos filmes das blendas

PVC	Original	Biotratado	Fototratado	Termotratado	Foto/bio	Termo/bio
ν (cm ⁻¹)	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
2970	0.30	0.30	0.31	0.23	0.29	0.25
2910	0.47	0.50	0.48	0.41	0.49	0.44
2844	0.12	0.07	0.10	0.07	0.09	0.07
2815	0.10	0.05	0.08	0.05	0.09	0.05
1700	-----	0.02	0.06	0.02	0.04	-----
1425	0.81	0.74	0.75	0.61	0.73	0.70
1352	-----	0.28	0.33	-----	0.27	0.27
1332	0.60	0.56	0.61	0.64	0.54	0.51
1253	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
1199	-----	0.28	0.29	0.4	0.27	-----
1197	0.31	-----	-----	-----	-----	0.25
1101	0.33	0.30	0.31	-----	0.27	0.29
1097	-----	-----	-----	0.27	-----	-----
958	0.54	0.53	0.54	0.43	0.51	0.45
881	0.23	0.12	0.15	-----	0.13	-----
833	0.17	0.14	0.13	0.12	0.11	0.14
707	0.47	0.40	0.40	0.32	0.38	0.36
636	0.66	0.65	0.67	0.46	0.64	0.58
615	0.65	0.63	0.63	0.5	0.62	0.56

PVC	Original	Biotratado	Termo/bio	Foto/bio
ν (cm ⁻¹)	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
3000	0.30	0.30	0.27	0.28
2900	0.43	0.50	0.47	0.65
1739.7	-----	-----	-----	0.06
1450	0.79	0.70	0.77	0.68
1320	0.59	0.50	0.58	0.50
1253	1.0	1.0	1.0	1.0
1200	0.29	0.27	0.30	0.28
1100	0.32	0.27	0.33	0.28
950	0.53	0.53	0.55	0.50
880	0.20	0.14	-----	-----
850	0.15	0.14	0.16	0.12
700	0.47	0.39	0.42	0.34
620	0.68	0.67	0.69	0.62
500	0.08	0.05	0.11	0.09

Tabela 2- Relação de intensidade de absorção no IR (Iv/I₀) do filme de PVC em meio líquido. A banda I₀ refere-se à intensidade da banda de padrão interno 1253 cm⁻¹. (Relativo ao item 8.2.1. - figura 10 e 11, respectivamente).

PCL	Original	Biotratado	Fototratado	Termotratado	Foto/bio	Termo/bio
ν (cm ⁻¹)	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
2943	2.03	1.04	1.19	1.58	1.17	1.18
2864	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1730	1.96	1.02	0.98	1.33	0.98	1.13
1467	0.81	0.65	0.74	0.66	0.72	0.69
1430	-----	0.37	0.42	0.39	0.40	0.40
1417	0.73	0.79	.85	0.80	0.83	0.82
1410	-----	0.74	0.79	-----	0.76	0.82
1367	1.19	1.09	1.02	0.69	1.11	1.24
1300	1.31	1.13	1.06	1.11	1.08	1.29
1250	2.15	1.13	1.06	1.28	1.08	1.24
1164	2.38	1.13	1.23	1.50	1.17	1.29
1103	0.92	0.76	0.87	1.58	0.79	0.77
1060	-----	0.5	0.61	0.55	0.51	0.53
1050	0.85	0.96	1.04	0.80	0.91	0.93
960	0.61	0.65	0.70	0.58	0.66	0.69
933	-----	0.30	0.32	0.30	0.32	0.32
840	-----	0.13	0.13	0.14	0.14	0.15
730	0.42	0.45	0.49	0.39	0.45	0.49
709	-----	0.15	-----	-----	-----	-----

PCL	Original	Biotratado	Foto/bio	Termo/bio
ν (cm ⁻¹)	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
2943	2.03	1.00	2.46	1.61
2864	1.00	1.00	1.00	1.00
1730	1.96	0.85	0.92	1.52
1467	0.81	1.15	0.64	0.87
1430	-----	-----	0.39	0.93
1417	0.73	1.08	0.78	0.87
1410	-----	0.98	0.72	-----
1367	1.19	1.10	0.98	1.16
1300	1.31	1.08	1.00	1.19
1250	2.15	1.13	1.00	1.36
1164	2.38	1.13	1.06	1.39
1103	0.92	1.15	0.72	0.97
1060	-----	1.15	0.51	-----
1050	0.85	1.10	0.84	1.12
960	0.61	1.03	0.65	0.77
933	-----	1.12	0.31	0.42
840	-----	1.07	0.16	0.19
730	0.42	1.15	0.45	0.58
709	-----	-----	0.14	0.22

Tabela 3- Relação de intensidade de absorção no IR (Iv/I₀) do filme de PCL em meio líquido. A banda I₀ refere-se à intensidade da banda de padrão interno 2864 cm⁻¹. (Relativa ao item 8.2.2. - figura 12 e 13, respectivamente).

Blenda 1:1	Original	Biotratado	Fototratado	Termotratado	Foto/bio	Termo/bio
ν (cm ⁻¹)	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
2950	2.23	1.12	1.69	2.05	2.00	2.54
2864	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1722	2.14	0.80	1.61	2.17	1.52	3.09
1460	0.68	0.63	0.69	0.94	0.69	0.81
1410	1.00	0.74	0.96	1.00	0.91	1.64
1400	0.91	0.67	0.69	0.89	0.69	0.90
1367	1.40	0.84	1.22	1.10	1.17	1.27
1310	0.83	0.82	0.83	1.17	0.74	1.54
1247	1.74	-----	1.43	-----	1.48	-----
1238	2.51	0.82	2.35	2.39	1.87	3.09
1160	-----	0.90	2.43	2.39	1.91	3.54
1107	0.97	0.69	0.96	1.67	0.83	1.54
1060	0.68	0.47	0.65	0.88	0.61	0.91
1045	1.03	0.80	0.87	0.77	0.91	0.82
962	0.94	0.63	0.83	0.83	0.87	1.18
933	0.42	0.29	0.39	-----	0.39	-----
840	0.20	0.12	0.21	0.22	0.17	0.27
771	0.40	0.06	0.39	0.28	0.35	0.27
732	0.31	0.43	0.30	0.33	0.30	0.64
710	-----	0.33	-----	-----	-----	-----
696	0.46	-----	0.43	0.33	0.43	1.09
613	0.46	-----	0.43	0.50	0.43	1.09
580	-----	0.33	-----	-----	-----	-----

Blenda 1:1	Original	Biotratado	Foto/biotratado	Termo/biotratado
ν (cm ⁻¹)	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
2943	2.2	1.82	2.35	2.25
2864	1.00	1.00	1.00	1.00
1730	2.08	1.73	2.06	2.03
1467	0.68	0.76	0.77	0.75
1410	1.0	0.97	1.03	1.03
1367	0.72	0.76	0.77	0.78
1367	1.4	1.4	1.42	1.37
1310	0.8	0.8	0.81	0.84
1290	1.64	1.61	1.64	1.62
1250	2.48	1.88	2.61	2.56
1180	2.36	20.6	2.58	2.5
1103	0.96	0.91	0.97	0.97
1060	0.64	0.67	0.71	0.69
1050	1.00	1.00	1.06	1.03
960	0.92	0.91	0.97	0.94
933	0.4	0.45	0.48	0.47
840	0.2	0.24	0.26	0.25
730	0.4	0.48	0.48	0.47
700	0.28	0.34	0.35	0.37
620	0.44	0.45	0.51	0.53

Tabela 4- Relação de intensidade de absorção no IR (Iv/I₀) do filme da blenda PVC/PCL 1:1 em meio líquido. A banda I₀ refere-se à intensidade da banda de padrão interno 2864 cm⁻¹. (Relativa ao item 8.2.3. - figura 14 e 15), respectivamente.

Blenda 3:1	Original	Biotratado	Fototratado	Termotratado	Foto/bio	Termo/bio
ν (cm ⁻¹)	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
2950	0.67	0.79	0.64	0.76	0.70	0.87
2864	0.30	0.38	0.33	0.34	0.29	0.53
1714	1.00	0.72	1.18	0.97	1.15	0.87
1469	0.27	0.28	0.21	0.32	0.25	0.36
1419	0.47	0.37	0.54	0.54	0.51	0.45
1396	0.27	0.26	0.24	0.34	0.25	0.38
1350	0.40	0.49	0.36	0.46	0.36	0.69
1325	0.48	0.29	0.48	0.56	0.47	0.87
1294	-----	0.58	-----	-----	-----	0.91
1253	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1193	0.97	0.88	0.85	0.96	0.91	0.98
1107	0.70	0.33	0.42	0.51	0.42	0.45
1066	0.30	0.24	0.57	0.35	0.27	0.32
1045	0.25	0.37	0.21	0.32	0.23	0.49
962	0.37	0.33	0.39	0.45	0.38	0.45
933	-----	0.16	-----	-----	-----	0.20
840	0.10	0.07	0.09	0.15	0.08	0.09
731	0.10	0.14	0.06	0.13	0.06	0.20
696	0.22	0.12	0.21	0.28	0.21	0.14
636	0.35	0.17	0.39	0.43	0.36	0.23
613	0.35	0.16	0.39	0.42	0.34	0.20

Blenda 3:1	Original	Biotratado	Termo/bio	Foto/bio
λ (cm ⁻¹)	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀	I/I ₀
2900	0.75	0.63	0.64	0.69
1730	1.06	0.91	1.03	0.94
1470	0.28	0.26	0.27	0.53
1450	0.47	0.51	0.51	0.50
1390	0.28	0.26	0.27	0.30
1350	0.40	0.46	0.39	0.50
1250	1.0	1.0	1.0	1.0
1170	1.03	0.86	0.82	0.94
1100	0.5	0.46	0.42	0.44
950	0.41	0.37	0.42	0.38
820	0.09	0.08	0.09	0.11
700	0.25	0.23	0.21	0.22
600	0.37	0.34	0.39	0.36

Tabela 5- Relação de intensidade de absorção no IR (I/I₀) do filme da blenda PVC/PCL 1:1 em meio líquido. A banda I₀ refere-se à intensidade da banda de padrão interno 2864 cm⁻¹. (Relativa ao item 8.2.3.- figura 16 e 17, respectivamente).