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

ECOLOGIA

BEATRIZ BRABETZ SANDONATO

MÉTODO DE AVALIAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO DO POLIACRILATO DE SÓDIO

Rio Claro
2011

BEATRIZ BRABETZ SANDONATO

MÉTODO DE AVALIAÇÃO E BIODEGRADAÇÃO DO POLIACRILATO DE SÓDIO

Orientador: Profa. Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis

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

Rio Claro

2011

620.1122
S218m

Sandonato, Beatriz Brabetz
Método de avaliação e biodegradação do poliacrilato de sódio / Beatriz Brabetz Sandonato. - Rio Claro : [s.n.], 2011
39 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Ecologia) –
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro
Orientador: Dejanira de Franceschi de Angelis

1. Biodegradação. 2. Microrganismos. 3. Polímero superabsorvente. 4. Degradação. I. Título.

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

Dedico este trabalho a minha família pelo esforço, dedicação e compreensão, em todos os momentos desta e de outras caminhadas.

Resumo

Polímeros são macromoléculas de alta massa molecular cada vez mais presentes nas atividades humanas. Estas moléculas são utilizadas com frequência para sintetizar plásticos, elastômeros e fibras. Os polímeros podem ser divididos em naturais e sintéticos. Os polímeros de origem natural são aqueles encontrados na natureza, como por exemplo: celulose, hemicelulose, glicogênio, proteínas, amido, lignina, entre outros. Os polímeros sintéticos são aqueles produzidos pela síntese química induzida pelo ser humano, como os diferentes tipos de plásticos. Contudo, alguns destes materiais sintéticos possuem alta durabilidade acarretando grande acúmulo de resíduos que contaminam o meio ambiente. O poliacrilato de sódio (PAS) é uma destas moléculas sintéticas que funciona como superabsorvente utilizado em grande escala nas fraldas descartáveis. A aplicação do PAS nas fraldas permitiu diminuir o volume deste material sem perda da eficácia. Cerca de 136 milhões de quilos de polímeros de poliacrilato são utilizados anualmente. Buscando diminuir a quantidade deste material no meio ambiente, são necessários estudos que viabilizem alternativas de sua decomposição. Dentre as opções viáveis está o processo de biodegradação, que é caracterizado pela ação de seres vivos, sobretudo os pertencentes ao grupo dos microrganismos (bactérias e fungos), que utilizam o material para retirar a energia para o seu desenvolvimento. Este projeto tem como objetivo avaliar a biodegradabilidade do poliacrilato de sódio (PAS) e modificar sua estrutura via degradação microbiana. Análises descritivas e comparativas são as bases para o estudo e compreensão da biodegradação do PAS. Para os testes de biodegradação serão utilizados microrganismos do solo e o fungo *Aspergillus niger*. Após 8 meses de biodegradação do composto enterrado pôde-se concluir através da análise termogravimétrica que houve modificação na estrutura do polímero.

Palavras-chave: biodegadação, polímero superabsorvente, poliacrilato de sódio

SUMÁRIO

1. **INTRODUÇÂO** **1**

2. **OBJETIVO** **3**

3. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** **4**

3.1. **DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS** 4
3.1.1. ***Iniciação das reações de degradação – Formas independentes*** *5*
3.1.1.1. **Térmica** 5
3.1.1.2. **Fotoquímica** 5
3.1.1.3. **Radiação de alta energia** 6
3.1.2. ***Iniciação das reações de degradação – Formas associadas*** *6*
3.1.2.1. **Stress-Cracking** 6
3.1.2.2. **Mecânica** 7
3.1.2.3. **Química** 7
3.1.3. ***Reações de degradação*** *8*
3.1.3.1. **Despolimerização** 8
3.1.3.2. **Cisão de cadesiase reticulação** 8
3.1.3.3. **Degradação sem cisão de cadeias** 9
3.1.3.4. **Auto-oxidação** 9
3.1.4. ***Biodegradação/biodeterioração de polímeros*** *10*
3.1.5. ***Tipos de ensaios dos processos de degradação dos polímeros*** *10*
3.1.5.1. **Métodos de acompanhamento por processos térmicos** 10
3.1.5.2. **Métodos de ensaio** 11
3.1.5.3. **Métodos espectroscópicos** 11
3.1.5.4. **Ensaios Mecânicos** 12
3.1.5.5. **Outros métodos** 13
3.2. **POLÍMEROS SUPERABSORVENTES** 13
3.3. **MICRORGANISMOS DO SOLO** 15
3.3.1. ***Tipos de microrganismos presentes no solo*** *16*
3.3.1.1. **Fungos** 16
3.3.1.2. **Bactérias** 16
3.3.1.3. **Actinomicetos** 17
3.3.1.4. **Algas** 17
3.3.2. ***Fatores que afetam os microrganismos do solo*** *17*
3.3.3. ***Avaliação da atividade microbiana na natureza*** *19*

4. **MATERIAL E MÉTODOS** **21**

4.1. **MATERIAL** 21
4.1.1. ***Material de estudo - poliacrilato de sódio*** *21*
4.1.2. ***Meio de cultura - manutenção do fungo Aspergillus niger*** *21*
4.1.3. ***Meio de Niremberg*** *21*
4.1.4. ***Solo de jardim*** *22*
4.1.5. ***Equipamentos*** *22*
4.1.6. ***Organismos teste*** *23*
4.2. **MÉTODOS** 23

4.2.1. ***Obtenção do poliacrilato de sódio*** *23*
4.2.2. ***Determinação da capacidade de adsorção de água do poliacrilato de sódio*** *23*
4.2.3. ***Preparo do meio de Sabouraud*** *24*
4.2.4. ***Manutenção do fungo Aspergillus niger*** *24*
4.2.5. ***Preparo do meio de cultura Niremberg*** *24*
4.2.6. ***Esterilização do poliacrilato de sódio*** *24*
4.2.7. ***Preparo das telas de nylon*** *25*
4.2.8. ***Preparo das garrafas PET*** *26*
4.2.9. ***Ensaios de biodegradação no solo*** *27*

5. **RESULTADOS E DISCUSSÃO** **29**

5.1. **ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE** 29
5.2. **CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ÁGUA DO POLIACRILATO DE SÓDIO** 29
5.3. **ANÁLISES DO ENSAIO DE BIODEGRADAÇÃO NO SOLO** 30

6. **CONCLUSÃO** **35**

7. **REFERÊNCIAS** **36**

1. INTRODUÇÂO

Polímero é uma molécula grande com alta massa molecular devido à repetição de segmentos ao longo de sua cadeia (LUCAS et al., 2001), onde suas unidades químicas são ligadas por covalências (MANO e MENDES, 1999). A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, e a sua classificação vai depender do tipo de monômero, do número médio das unidades de repetição por cadeia e do tipo de ligação covalente. Sendo dividido então em três grandes classes: Plásticos, Fibras e Borrachas (CANEVAROLO Jr, 2002).

Ao longo do tempo, os polímeros passaram a ganhar mais espaço na corrida tecnológica devido às suas propriedades. Conseguindo substituir a cerâmica, o metal e outros materiais (ALMEIDA e MAGALHÃES, 2004). Com essa crescente produção de materiais poliméricos, a sua grande quantidade descartada na natureza passou a ser um problema devido a sua alta durabilidade (VINHAS et al., 2007).

Os polímeros superabsorventes são aqueles capazes de absorver grandes volumes de soluções aquosas. Devido a essa capacidade estes polímeros passaram a ser de grande importância e vistos como uma alternativa mais atraente em algumas aplicações, como: melhoramento das condições ecológicas em áreas desertificadas; aplicação em lentes de contacto flexíveis; veículo de libertação controlada de medicamentos, e outros (ROSA et al., 2007).

O poliacrilato de sódio (PAS) é um polímero superabsorvente utilizado como agente dispersante, agente quelante e floculante (IWAHASHI et al., 2003). Este polímero é produzido mediante reação de polimerização entre o acrilato de sódio e o ácido acrílico, e foi introduzido nas fraldas descartáveis na forma de pequenos fragmentos por volta da década de 80 e, desde então tem sido amplamento utilizado devido a diminuição da massa média das fraldas e pela sua qualidade absorvente (MARCONATO e FRANCHETTI, 2002). O problema é a poluição causada pelo PAS, devido a grande quantidade que é descartada (IWAHASHI et al., 2003). Embora a degradação microbiana de polímeros sintéticos tenha atraído muito interesse econômico como um meio de tratamento eficaz dos resíduos, há pouca informação disponível sobre a biodegradação do PAS, que é considerado altamente resistente à degradação microbiana (HAYASHI et al., 1993)

Visando diminuir a quantidade de PAS no meio ambiente, estudos estão sendo realizados para que outras alternativas ajudem a entender e promover a sua

decomposição. Dentre as opções viáveis está o processo de biodegradação, que é caracterizado pela ação de seres vivos, sobretudo os microrganismos (bactérias e fungos), que mediante suas exoenzimas retiram energia do PAS e a utiliza para seu desenvolvimento (ROSA et al., 2002)

2. OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo avaliar a biodegradabilidade do poliacrilato de sódio (PAS), mediante modificação de sua estrutura e verificar a perda de massa via degradação microbiana. Os ensaios de biodegradação foram acompanhados mediante o uso de microrganismos encontrados no solo e com o fungo *Aspergillus niger.*

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Degradação de polímeros

A degradação de um polímero, segundo De Paoli, é “qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico”. Ou seja, a degradação de um polímero altera as suas propriedades mediante reações químicas de vários tipos (DE PAOLI, 2008). A degradação dos polímeros segue uma sequência em que primeiramente o polímero é convertido em monômeros, e depois estes monômeros são mineralizados (HEALTH ENVIRONMENT e REGULATORY AFFAIRS, 1998).

Há diversas formas de abordar a degradação de polímeros, dentre elas destacam-se: processo de iniciação dessas reações (térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou *stress-cracking*) e pelos tipos de reações químicas ocorridas no início e ao longo do processo de degradação (despolimerização, quebra de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, auto-oxidação, eliminação ou substituição de cadeias laterais e reações intramoleculares) (DE PAOLI, 2008). Os materiais poliméricos também sofrem degradação dependendo do seu processamento ou forma de uso. Uma contaminação química, um *stress-cracking* ou uma degradação mecânica podem dar início ao processo de degradação (DE PAOLI, 2008).

Devido a estas reações que os materiais poliméricos podem sofrer, são necessárias simulações, nas condições em que o material será utilizado, para avaliar sua estabilidade ou mesmo eficiência. Os métodos utilizados são:

- Métodos de acompanhamento por processos térmicos;
- Métodos de ensaio;
- Métodos espectroscópicos;
- Acompanhamento por ensaios mecânicos;
- Outros métodos

A biodegradação tem sido um outro método usado para degradar polímeros. Esta consiste em utilizar seres vivos, principalmente os microrganismos, que produzam enzimas capazes de quebrar algumas das ligações químicas do polímero (SMITH, 2005).

3.1.1. Iniciação das reações de degradação – Formas independentes

3.1.1.1. Térmica

A estabilidade térmica se comportará de maneira diferente para cada tipo de polímero, dependendo de sua estrutura (MANO, 1991). A cadeia terminal geralmente apresenta uma estrutura lábil adequada para iniciar uma degradação térmica (BAMFORD e TIPPER, 1975). A degradação térmica tem o seu processo inicial detectado pela diminuição na massa molecular, o que acarretará em alterações no desempenho mecânico do polímero (SOUZA et al., 2006). Como por exemplo o poli (cloreto de vinila), que é muito sensível à degradação térmica durante o seu processamento devido à fácil quebra das ligações carbono-cloro (MANO, 1991).

3.1.1.2. Fotoquímica

As reações fotoquímicas são aquelas que ocorrem com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado eletrônico excitado, que pode ser gerado pela energia liberada em reações químicas, ou pela absorção de luz. Assim, falando especificamente da degradação fotoquímica, o efeito fotoquímico é resultado da luz que é absorvida pelo sistema (DE PAOLI, 2008).

A degradação fotoquímica é um processo localizado na superfície do polímero, com exceção a filmes finos e transparentes, e a profundidade de penetração da luz dependerá do seu comprimento de onda (DE PAOLI, 2008). Com polipropileno de baixa densidade, por exemplo, ocorre a formação de fissuras e rachaduras quando expostos por muito tempo à luz solar (MANO, 1991).

Outra forma de realizar uma reação fotoquímica é mediante o mecanismo de “iniciação”, onde uma molécula chamada de iniciador irá absorver um quantum de luz e, no seu estado excitado, irá se decompor em radicais livres começando o processo radicalar ou, enquanto no estado excitado, irá reagir com a macromolécula iniciando a degradação (DE PAOLI, 2008).

A transferência de energia intermolecular, também é uma forma de ocorrer uma reação fotoquímica. Neste processo uma macromolécula absorve a energia emitida por outra, e estando no estado excitado, esta macromolécula poderá sofrer uma reação fotoquímica (DE PAOLI, 2008).

Uma forma de se evitar a degradação fotoquímica é empregando o uso de agentes de cor ou colorantes. Estes vão agir como um filtro ou na formação de estados excitados que serão desativados de forma inofensiva ao polímero (DE PAOLI, 2008).

3.1.1.3. Radiação de alta energia

A radiação-γ e os raios-X, provocados por reações nucleares rápidas, são os principais tipos de radiação de alta energia (BAMFORD e TIPPER, 1975). Esses tipos de radiações são capazes de romper a cadeia polimérica quebrando suas ligações covalentes, sendo a ionização um dos processos que pode ocorrer. Dependendo do tipo de estrutura do polímero e o tipo de radiação, a quebra de uma ligação resulta em cisão ou reticulação no local da ionização. A reticulação em alguns casos pode levar à melhoria das propriedades físicas do polímero (STUART, 2002)

Uma combinação de processos resulta na desagregação de polímeros, como: efeitos da radiação ultravioleta, umidade, temperatura e ciclos térmicos (STUART, 2002)

3.1.2. Iniciação das reações de degradação – Formas associadas

3.1.2.1. Stress-Cracking

Stress cracking (não existe uma tradução adequada para o português) é a indução de rachaduras e a fragilização de um polímero, devido à ação simultânea de uma tensão mecânica e do contato com fluidos específicos. Sendo que o efeito do fluido não causará uma reação química ao polímero, e sim será adsorvido nos sítios do polímero diminuindo as interações entre as cadeias poliméricas, gerando um efeito localizado de plastificação ou de desentrelaçamento das cadeias. O polietileno de alta densidade, por exemplo, tem os detergentes comerciais como agente causador do *stress-cracking* (WRIGHT, 1996).

3.1.2.2. Mecânica

Este tipo de degradação compreende vários fatores: fenômenos de fratura, o processamento e modificações químicas induzidas pela tensão mecânica ou por cisalhamento combinado com reação química (extrusão reativa) (DE PAOLI, 2008).

Na fratura a temperaturas abaixo da temperatura de amolecimento ou fusão, ocorrerá inicialmente a formação de radicais livres no interior da massa polimérica e na superfície após o rompimento total macroscópico. Depois de um tempo, o material poderá sofrer reações de oxidação em presença de oxigênio (DE PAOLI, 2008).

No processamento a degradação ocorre quando o polímero quando o polímero encontra-se ainda não solidificado. Como é um efeito mecânico associado à temperatura, é chamado de termo-mecânico. A presença ou não de oxigênio também irá interferir na degradação (DE PAOLI, 2008).

Na extrusão reativa reúnem-se a associação da tensão mecânica, o aquecimento e um reagente químico (DE PAOLI, 2008).

Mas a resposta do polímero à aplicação de uma tensão mecânica vai depender de suas interações intermoleculares, de sua estrutura química, da história do processamento do polímero, do tempo que esta tensão foi aplicada e da temperatura (DE PAOLI, 2008).

3.1.2.3. Química

A degradação química ocorre não só pelo fato do polímero estar exposto a um agente químico, mas devido à própria produção do polímero que possui um tipo de contaminante (resíduos de catalisador, impurezas do monômero, aditivos, etc.) que poderá dar início a degradação química. Esses contaminantes podem ser ativados na presença de luz , calor ou ambos. E, como a degradação química pode sofrer a ação de agentes externos de ataque químico e agentes químicos internos ao polímero, ela é classificada de duas maneiras:

Agentes externos: por exemplo ataque químico por óleos lubrificantes ou o conteúdo sólido ou liquido de embalagens.

Agentes internos: são as contaminações que resultam do processo de polimerização, aditivos, resíduos de catalisador, agentes de cor, e os próprios

componentes da formulação em geral. Um exemplo são os tratamentos químicos por lavagem ou esterilização (DE PAOLI, 2008).

3.1.3. Reações de degradação

3.1.3.1. Despolimerização

O processo de despolimerização é o reverso do processo de polimerização, neste é gerado o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando (DE PAOLI, 2008).

De modo resumido, a cisão aleatória de ligações C-C, na reação de despolimerização, ocorre a altas temperaturas e no estado fundido. Tendo como resultado a formação de macroradicais livres e o monômero (DE PAOLI, 2008).

Os processos de despolimerização são: por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), por métodos térmicos (gaseificação, hidrogenação e pirólise a baixas e altas temperaturas) e métodos térmicos/catalíticos (utilização de catalisadores seletivos e pirólise) (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005). O processo por hidrólise é o mais usado para a reciclagem do poli (tereftalato de etileno) (PET), pois quando sofre a despolimerização gerando monômeros, forma-se o ácido tereftalático (TFA) que após sofrer purificação pode ser repolimerizado (DI SOUZA et al., 2008).

3.1.3.2. Cisão de cadeias e reticulação

A cisão de uma cadeia polimérica é uma reação de eliminação que ocorre mediante a quebra das ligações do polímero (MOLDOVEANU, 2005). Ou seja, essa quebra ocorrerá quando a energia de uma determinada ligação química for superior à energia de ligação, sendo essa energia fornecida de muitas formas:

Calor (termólise): rompimento da ligação química da cadeia polimérica por efeito térmico.

Luz (fotólise): ocorre o rompimento da ligação química por reação fotoquímica causada por absorção de luz.

Cisalhamento (rompimento mecânico): ocorre em polímeros quando submetidos a um esforço de cisalhamento.

Radiação gama (radiólise): a radiação de alta energia rompe as ligações químicas (DE PAOLI, 2008).

A reação de cisão de cadeias pode ocorrer como uma remoção sucessiva de unidades de monômero ou pode ocorrer como uma clivagem aleatória da cadeia polimérica. Sendo que as clivagens aleatórias ocorrem principalmente quando as energias de ligação são semelhantes ao longo da cadeia (MOLDOVEANU, 2005).

3.1.3.3. Degradação sem cisão de cadeias

Também chamada de reação de eliminação. Nessa reação a diminuição da massa molar media não é observada, mas sim a mudança acentuada em suas propriedades físicas e químicas, pois ocorre reações onde os fragmentos da molécula são removidos formando outras novas moléculas (MOLDOVEANU, 2005).

3.1.3.4. Auto-oxidação

A degradação oxidativa de uma cadeia polimérica se deve a presença do oxigênio, sendo formado ao longo desta, ou em sua extremidade, grupos contendo oxigênio (hidroxilas, peróxidos, aldeídos, etc.) (BAMFORD e TIPPER, 1975). Polímeros insaturados possuem menos resistência à oxidação quando comparados aos polímeros com cadeias saturadas. A oxidação do polímero pode ocorrer mediante presença de insaturações na cadeia, rompendo-as e diminuindo o seu tamanho (MANO, 1991).

A auto-oxidação de polímeros é um processo auto-catalítico e que ocorre em três etapas:

Iniciação: Acontece na presença de oxigênio e pode ocorrer devido a contaminações geradas no processo de polimerização ou devido à presença de defeitos na cadeia polimérica. Essa etapa inicia-se com a reação de um radical alquila com o oxigênio, formando o primeiro radical peroxila, que poderá formar-se tanto na extremidade como no meio da cadeia polimérica.

Propagação: Nesta etapa, o macroradical peroxila irá reagir com outro segmento da mesma cadeia polimérica ou outra cadeia, formando um macroradical alquila e um hidroperóxido.

Terminação: Finaliza com a recombinação de dois radicais livres, ou ocorre a reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água gerando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido (DE PAOLI, 2008).

3.1.4. Biodegradação/biodeterioração de polímeros

A biodegradação é o uso de microrganismos, ou um conjunto deles, na degradação de um material (BASTIOLI, 2005). O processo de biodegradação ocorre em várias etapas e o material é usado como nutriente pelos microrganismos, que produzem enzimas que quebram as ligações químicas da cadeia principal do polímero. Nesse processo, o material original sofre alterações e, em geral, é transformado em moléculas menores (KOLYBABA et al., 2003). Mas a biodegradação não só envolve a ação das enzimas produzidas pelos microrganismos, como também outros mecanismos de interação dos microrganismos com a superfície polimérica, sendo chamada também de biodeterioração (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

A biodeterioração é um processo interfacial, onde os microrganismos colonizam e atacam superfícies poliméricas sob a forma de biofilmes, sendo este processo muito complexo e que depende de vários fatores: tipos dos microrganismos, estrutura do polímero e das condições do meio (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

3.1.5. Tipos de ensaios dos processos de degradação dos polímeros

3.1.5.1. Métodos de acompanhamento por processos térmicos

Os processos térmicos mais usados nos estudos de degradação de polímeros são: termogravimetria, e a calorimetria diferencial exploratória (DE PAOLI, 2008).

A análise termogravimétrica é a técnica na qual a variação de massa de uma amostra é medida em função da temperatura, permitindo assim a determinação da estabilidade térmica do polímero (MOLDOVEANU, 2005).

O equipamento utilizado é constituído basicamente por uma balança de alta pressão associada a um forno, onde pode-se controlar a taxa de aquecimento ou manter a temperatura constante. A análise termogravimétrica pode ser utilizada para

examinar misturas de polímeros pelas diferenças de comportamentos de cada substância quando aquecidas. Entretanto, se significativas diferenças de temperatura forem registradas, as reações específicas de componentes particulares poderão ser identificadas (STUART, 2002).

Na calorimetria diferencial exploratória a amostra e a referencia são aquecidas em compartimentos separados e em temperaturas monitoradas, enquanto que a diferença de energia necessária para obter a mesma temperatura é medida. Ou seja, essa técnica determina a quantidade de calor absorvida ou emitida por um material durante seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante (MOLDOVEANU, 2005).

3.1.5.2. Métodos de ensaio

Os métodos de ensaio são divididos em dois: envelhecimento ambiental e envelhecimento acelerado. O envelhecimento ambiental consiste em simular condições reais de uso do polímero a ser ensaiado. Mas há normas específicas, definidas pela ASTM International, para esse tipo de ensaio. O local de exposição e a posição em que a peça ficará exposta, são condições importantes para este tipo de ensaio. E uma estação de monitoramento das condições metereológicas, deve estar próxima ao local de exposição (DE PAOLI, 2008).

O método de envelhecimento acelerado é usado quando é necessário uma resposta rápida. Estes ensaios são realizados em laboratório e os fatores que causam a degradação podem ser controlados (DE PAOLI, 2008).

3.1.5.3. Métodos espectroscópicos

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo que essa interação ocorre em três diferentes processos: absorção, emissão e espalhamento. A espectroscopia vibracional, que compreende duas técnicas, a absorção no infravermelho e espalhamento Raman, estuda a transição das vibrações normais moleculares (CANAVEROLO Jr, 2004).

A espectrofotometria de infravermelho (IR), detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas dos compostos. Como cada grupo químico vai absorver a energia vibracional em um valor específico, será possível diferenciá-los

pelo espectro de infravermelho. Esta técnica é muito sensível às pequenas mudanças na estrutura da cadeia do polimero (FRANCHETTI e MUNIZ, 2002). A espectrofotometria Raman captura uma pequena parcela de luz que incide e que sofrerá espalhamento inelástico (CANAVEROLO Jr, 2004).

Contudo, em um determinado grupo pontual, se a vibração normal apresentar uma variação no momento dipolo, durante a vibração, esta será ativada no infravermelho e será observado no espectro IR uma banda vibracional. Agora, se a vibração normal apresentar uma variação na polarizabilidade molecular (dipolo induzido), durante a vibração normal, uma banda será observada no espectro Raman (CANAVEROLO Jr, 2004).

A espectrofotometria na região do UV/visível, é uma outra técnica no estudo de degradação de polímeros, sendo utilizada para detectar a formação de espécies que absorvem luz nesta faixa de comprimentos de onda (DE PAOLI, 2008).

3.1.5.4. Ensaios Mecânicos

O comportamento mecânico dos polímeros deve-se a sua estrutura molecular, e é de acordo com esse comportamento que os materiais poliméricos são classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade. Nos ensaios mecânicos, são realizados testes padronizados que medem a tração, flexão, compressão ou impacto dos polímeros, com o propósito de controle de qualidade e especificações (CANAVEROLO Jr, 2004). Estes testes, utilizam corpos de prova com dimensões padronizadas e definidas por norma, sendo estes mantidos por 24 horas em uma sala condicionada a 25^{o}C e 50% de umidade relativa (DE PAOLI, 2008).

Os ensaios de tração, flexão e compressão são realizados em um equipamento chamado de “Máquina Universal de Ensaios”, onde este pode ser acoplado a um micro-computador com um software para a programação, aquisição e tratamento dos dados (CANAVEROLO Jr, 2004).

3.1.5.5. Outros métodos

Existem alguns métodos que podem ser específicos para certos polímeros, como por exemplo:

Polímeros que se degradam com reações de reticulação, o grau de degradação pode ser determinado pela medida da fração solúvel ou da fração de gel;

Polímeros que se degradam com a produção de ácidos, como o poli(cloreto de vinila), o uso da condutometria é utilizada para determinar a variação da concentração de ácido em uma solução aquosa;

Outro método possível de ser utilizado é mediante acompanhamento da oxidação de polímeros pela medida quantitativa direta da absorção de oxigênio (DE PAOLI, 2008).

3.2. Polímeros superabsorventes

Polímeros superabsorventes são materiais hidrofílicos com grande capacidade de absorção e retenção de soluções aquosas, devido à sua natureza iônica e estrutura interligada (KIATKAMJORNWONG, 2007). Estes polímeros são amplamente utilizados na indústria de fraldas descartáveis, mas a sua aplicação tem sido expandida para outras áreas, como na agricultura, horticultura e na medicina (ROSA et al., 2007). Por exemplo, produtos farmacêuticos e fertilizantes podem ser incorporados nos polímeros superabsorventes para obtenção de uma liberação controlada dos produtos (KIATKAMJORNWONG, 2007).

Na agricultura estes polímeros tem sido usados para:

- Atenuar o impacto da seca;
- Melhorar a capacidade de retenção da água e nutrientes nos solos;
- Remediação de solos contaminados;
- Liberação controlada de fertilizantes no solo;
- Atenuação das variações da temperatura do solo no ciclo diário em regiões de clima extremo;
- Retenção da água à superfície em solos aráveis, proporcionando melhores condições de germinação às culturas, e propagação de mudas.

E na área médica, estes polímeros estão sendo utilizados para:

- Libertação controlada de medicamentos;

- Utilização no revestimento de materiais cirúrgicos, tais como cateteres, cânulas e membranas de rins artificiais;

- Fabricação de lentes de contato flexíveis.

Para atenuar a seca, certa quantidade de polímeros superabsorventes é dispersa no solo. O polímero vai reter parte da água da chuva ou da rega e as raízes das plantas irão extrair progressivamente a água dos polímeros. Quando esgotada a água dos polímeros, estes sofrerão desidratação e seu volume diminuirá retornando a sua forma original, deixando cavidades que irão contribuir para melhor aeração do solo. Tendo novo fornecimento de água, os polímeros voltam a reter parte da água infiltrada, sustentando dessa forma o crescimento das plantas e tornando o grau de umidade do solo mais estável (ROSA et al., 2007).

Existem atualmente no mercado muitos tipos de polímeros superabsorventes, mas os mais utilizados são o poliacrilato de sódio (PAS) e a poliacrilamida (PA), figura 1 (KIATKAMJORNWONG, 2007; FRANCHETTI e MARCONATO, 2002).

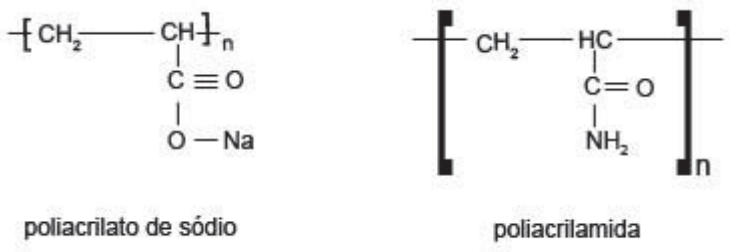


Figura 1: Estruturas do poliacrilato de sódio e da poliacrilamida

Atualmente, a biodegradabilidade deste polímero tem sido um foco importante de pesquisa devido à sua meia-vida, que é em geral na faixa de 5 a 7 anos (DHODAPKAR et al., 2009). Em 2015, o mercado mundial de polímeros superabsorventes está projetado para atingir uma produção de 1,9 milhões de toneladas. Um dos fatores que está contribuindo para essa maior demanda, é o rápido envelhecimento da população e a crescente conscientização de saúde dos consumidores. Com isso há maior produção de produtos de higiene e fraldas descartáveis (Super-absorbent polymers)

Produtos de base biológica, como celulose, amido, quitina e gomas, estão sendo utilizados nas embalagens de alimentos e aplicações industriais. Mas o alto custo e o baixo desempenho, comparados com os polímeros sintéticos, são os grandes inconvenientes na adoção de polímeros superabsorventes naturais (Super-absorbent polymers).

3.3. Microrganismos do solo

O solo é constituído essencialmente por matéria mineral (incluindo água), matéria orgânica (viva e morta) e ar. Como também é habitado por seres vivos, pode-se dizer que é um ecossistema (SILVEIRA e FREITAS, 2007).

Os microrganismos fazem parte do solo, e sua quantidade e tipos presentes vão depender dos fatores ambientais, como temperatura, umidade, quantidade de nutrientes e pH (SILVEIRA e FREITAS, 2007). Sendo habitat de vida, existe um crescimento microbiano mais intenso nas superfícies das partículas do solo, principalmente ao redor da rizosfera (MADIGAN et al., 2010).

A variação destes microrganismos no solo pode ser em relação a espécies, funções, habitat, nutrição, interações, fisiologia, entre outros aspectos. Sendo que estes micro-organismos possuem uma interação entre espécies, ocorrendo condições de sinergismo, antagonismo, mutualismo, parasitismo e saprofitismo, permitindo que desenvolvam distintos nichos ecológicos (MICHEREFF et al., 2005).

No solo os microrganismos são responsáveis pela decomposição orgânica e ciclagem de nutrientes, tendo papel fundamental na gênese do solo e manutenção do ecossistema. Podem ser divididos em três grupos: bactérias incluindo os actinomicetos, fungos e algas (SILVEIRA e FREITAS, 2007). Estes microrganismos inicialmente realizam a decomposição rapidamente no material lábil, sendo que o material mais resistente é decomposto mais lentamente posteriormente (TAUK, 1990).

A diversidade microbiana no solo tem sido utilizada como indicador da qualidade do solo (ZILLI et al., 2003). Por outro lado a presença do grupo das bactérias coliformes, que estão incluídas entre as bactérias gram-negativas que vivem no trato intestinal de animais de sangue quente, indica que há uma contaminação fecal (MADIGAN et al., 2010).

3.3.1. Tipos de microrganismos presentes no solo

3.3.1.1. Fungos

Os fungos são organismos eucarióticos não fotossintetizantes, aeróbios (a maioria) e quimiorganotróficos (absorvem os nutrientes) (TORTORA et al., 2005). Por esta razão, os fungos são os organismos encontrados em maior quantidade nas camadas superficiais do solo, devido ao alto teor de matéria orgânica e maior aeração (MICHEREFF et al., 2005).

Estes organismos são de grande importância na reciclagem de matéria orgânica morta, principalmente os basidiomicetos que decompõem madeira e papel (MADIGAN et al., 2010).

Os fungos encontrados no solo em maior proporção são dos gêneros: *Aspergillus, Cladosporium, Fusarium, Sclerotium, Scopulariopsis, Thielaviopsis* e *Trichoderma Helminthosporium, Plasmodiophora, Rhizopus, Mucor, Penicillium, Phytophthora* e *Pythium* (MICHEREFF et al., 2005).

Os fungos podem promover a biodegradação de matéria natural ou sintética. Dentre os muitos estudos pode-se referenciar o de Pereira et al (2008), que estudou mediante a aplicação do método de respirometria de Bartha, a biodegradabilidade do poliacrilato de sódio no solo, e com solo enriquecido com o *Phanerochaete chrysosporium*.

3.3.1.2. Bactérias

As bactérias encontradas no solo constituem o grupo mais numeroso, dentre os microrganismos, e de grande importância devido às suas atividades relacionadas à fertilidade do solo e nutrição das plantas. Trata-se de um grupo de organismos com elevada biodiversidade e são responsáveis pela: mineralização e imobilização dos nutrientes, recuperação de solos salinos/alcalinos, decomposição e síntese da matéria orgânica, formação de compostos gasosos (metano, gás carbônico, gás sulfídrico), fixação biológica do nitrogênio atmosférico (N_2), nitrificação e desnitrificação e redução e oxidação de elementos minerais (MICHEREFF et al., 2005).

Os gêneros de bactérias de maior atividade e, pela diversidade metabólica, na microbiologia do solo são: *Nitrosomonas, Nitrobacter, Pseudomonas, Agrobacterium, Bacillus, Beijerinckia, Ralstonia, Rhizobium, Thiobacillus, Arthrobacter, Azotobacter, Azospirillum, Clostridium, Derxia* e *Micrococcus* (MICHEREFF et al., 2005).

Dentre os estudos de biodegradação utilizando bactérias do solo, destaca-se da Hayashi et al (1993), que utilizou *Arthrobacter sp* para degradar um oligômero do poliacrilato de sódio.

3.3.1.3. Actinomicetos

Os actinomicetos presentes no solo atuam, principalmente, na degradação de restos de animais e plantas (TORTORA et al., 2005). Sendo que os gêneros mais encontrados são: *Frankia, Nocardiopsis, Micromonospora, Thermoactinomyces*, *Nocardia, Streptomyces* e *Streptosporangium* (MICHEREFF et al., 2005).

O gênero *Frankia* é de grande interesse, porque consegue fixar nitrogênio dentro das raízes de plantas lenhosas não leguminosas (TORTORA et al., 2005).

Dentre os actinomicetos têm-se os microrganismos que produzem antibióticos, sendo que alguns são explorados comercialmente.

3.3.1.4. Algas

As algas, assim como os fungos, são encontradas em maior quantidade nas camadas superficiais do solo, podendo ser encontradas também em horizontes mais profundos. Por realizarem fotossíntese, as algas contribuem para a formação da matéria orgânica encontrada no solo, e muitas espécies contribuem com o enriquecimento de nitrogênio, pois promovem a fixação como a Anabaena e o Nostoc. Os gêneros mais representativos são: *Anabaena, Nostoc* e *Talypotrix* (MICHEREFF et al., 2005).

3.3.2. Fatores que afetam os microrganismos do solo

São vários os fatores que afetam a atividade microbiana no solo, podendo ser resultado da ação de uma ou mais variáveis. Qualquer alteração na característica

física, química ou biológica do solo, implica em mudanças nas demais (MICHEREFF et al., 2005).

A água, por exemplo, quando presente nos solos possui compostos dissolvidos, sendo esta mistura completa chamada de *solução de solo*. Nos solos bem drenados o ar penetra mais facilmente, podendo aumentar a concentração de oxigênio da solução de solo. Em contrapartida, em solos de água estagnada, o único oxigênio presente é o dissolvido na água, o que poderá ser consumido rapidamente pela microbiota residente, tornando o solo anóxico (MADIGAN et al., 2010). A água afeta o metabolismo intracelular, o movimento dos nutrientes, a turgidez e a aderência às partículas de argila nos microrganismos (MICHEREFF et al., 2005).

Outro fator que afeta a quantidade e a atividade microbiana nos solos é o tipo e a quantidade de nutrientes presentes. A maior atividade microbiana ocorre nas camadas superficiais do solo, que são ricas em matéria orgânica (MADIGAN et al., 2010).

As interações biológicas são fatores determinantes da densidade e atividade dos microrganismos no solo, podendo ser benéficas, antagonistas, competitivas ou neutralistas. São também de grande importância para os processos microbiológicos no solo, decomposição da matéria orgânica e mineralização de nutrientes principalmente, e para a ecologia microbiana (MICHEREFF et al., 2005).

A temperatura causa depressão nas populações e suas funções, influenciando diretamente as reações fisiológicas e características físico-químicas (volume, viscosidade, difusão e pressão) que afetam as células. Os microrganismos são classificados em relação à temperatura ótima para o seu crescimento ou atividade. São divididos em:

- Criófilos ou psicrófilos, possuem temperatura ótima inferior a 20ºC;
- Mesófilos, possuem temperatura ótima entre 20 e 40ºC;
- Termófilos, possuem temperatura ótima superior a 40ºC.

Os mesófilos são os microrganismos encontrados em maior abundância no solo (MICHEREFF et al., 2005).

O pH possui ações diferentes para diferentes microrganismos, podendo ter efeitos diretos sobre o metabolismo, permeabilidade das membranas e absorção. Ou efeitos indiretos sobre a fisiologia, disponibilidade de nutrientes, adsorção de substratos, solubilização de elementos tóxicos e interação com outros organismos (MICHEREFF et al., 2005).

3.3.3. Avaliação da atividade microbiana na natureza

As medidas das atividades microbianas em amostras naturais são estimativas coletivas das reações fisiológicas que ocorrem em toda a comunidade. Estas mostram tanto os tipos como as proporções das principais reações metabólicas que ocorrem em um hábitat. Unidas com as estimativas da biodiversidade, essas medidas auxiliam a definir a estrutura e função do ecossistema microbiano, trazendo também importantes informações para o desenvolvimento de culturas de enriquecimento. Essas atividades envolvem:

- **Ensaios químicos:** As reações microbianas são medidas quimicamente. Por exemplo a constatação da oxidação do lactato por bactérias redutoras de sulfato em uma amostra de sedimento. O lactato é adicionado ao sedimento, e se houver bactérias redutoras de sulfato presentes e ativas, o lactato será consumido e o SO_4^{2-} será reduzido a H_2S.

- **Microeletrodos:** São pequenos eletrodos de vidro, que medem o pH, o oxigênio, H_2, H_2S, N_2O ou CO_2.

- **Isótopos estáveis:** Estes isótopos não são radioativos e são metabolizados por microrganismos de forma diferenciada, sendo utilizados no estudo das transformações microbianas na natureza (MADIGAN et al., 2010).

As atividades microbianas no solo podem ser medidas também pela quantificação de processos específicos, tais como:

- **Densidade populacional:** Esse método é utilizado para medir o número de células viáveis, número total de células, biomassa, taxa de crescimento e distribuição, taxa de manutenção, tempo de geração de toda a comunidade ou de organismos específicos do solo.

- **Taxa de transformação do Nitrogênio:** Amonificação, nitrificação, desnitrificação e fixação biológica de nitrogênio.

Além destes há outros métodos utilizados mais frequentemente, como:

- **Acúmulo de produtos específicos e consumo de substratos;**

- **Taxa de mineralização de nutrientes;**

- **Atividade enzimática;**

- **Produção de ATP, liberação de calor e biossíntese de macromoléculas;**

-**Taxa de decomposição da matéria orgânica, produção e acúmulo de húmus** (MICHEREFF et al., 2005).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Material de estudo - poliacrilato de sódio

O material de estudo utilizado foi o polímero poliacrilato de sódio (PAS), Figura 2.



Figura 2: Porção de poliacrilato de sódio seco.

4.1.2. Meio de cultura - manutenção do fungo *Aspergillus niger*

Meio de Sabouraud (MANUAL DIFCO, 1984) dextrose agar, com a seguinte composição/L: peptone, 10 g; glucose 40 g; agar 15 g e 100mL de água destilada.

4.1.3. Meio de Niremberg

KH_2PO_4 (fosfato monobásico de potássico).....0,3 g
KNO_3 (nitrato de potássio).....0,3 g
$Mg.SO_4.7H_2O$ (sulfato de magnésio).....0,15 g
KCl (cloreto de potássio).....0,15 g
Glicose.....0,06 g
Extrato de levedura.....0,06 g
Sacarose.....0,2 g
Agar.....6 g
Água destilada – 300 mL

4.1.4. Solo de jardim



Figura 3: Jardim do Instituto de Biociências do Campus da UNESP- Rio Claro.

4.1.5. Equipamentos

- Balança de precisão: modelo AS 2000C. Número 258207. Ano 2000. Marca Marte.
- Estufa
- Telas de nylon
- Peneira de 1mm
- Alça de inoculação
- Autoclave de parede simples: Soc. Fabbe LTDA. CGC 60.864.303/001. INSC. EST. 100.784.216
- Placas de Petri
- Espátula
- Microondas
- Geladeira
- Vidraria de laboratório
- Frascos de politereftalato de etileno (PET)

As análises de termogravimetria foram realizadas no laboratório do Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos - USP. Utilizou-se para essas análises o analisador termogravimétrico, marca TA Instruments, modelo SDT 2960.

4.1.6. Organismos teste

Fungo *Aspergillus niger*, Figura 4.



Figura 4: Cultura de *Aspergillus niger* em meio potato dextrose agar.

4.2. Métodos

4.2.1. Obtenção do poliacrilato de sódio

O PAS foi retirado de fraldas descartáveis, sem uso, e depois peneirado para a retirada de fibras de algodão, onde o PAS seco mantêm-se distribuído em forma de pequenas partículas.

4.2.2. Determinação da capacidade de adsorção de água do poliacrilato de sódio

Colocou-se em um Becker de 250 mL com 1,0 g de PAS seco. A seguir acrescentou-se água destilada lentamente acompanhando-se visualmente a adsorção da água até a saturação (ponto em que havia água livre) . Anotou-se o volume de água total utilizado e seu peso final, determinando-se assim a capacidade de adsorção do PAS.

4.2.3. Preparo do meio de Sabouraud

O meio de sabouraud foi preparado em um erlenmeyer e depois aquecido no microondas por mais ou menos 2 minutos e, com uma pipeta foi colocado 7 mL do meio em tubos de cultura de rosca. Os tubos foram autoclavados por 15 minutos a 121^{o}C e logo após foram colocados inclinados em uma bancada, a temperatura ambiente, para que o meio solidificasse.

4.2.4. Manutenção do fungo *Aspergillus niger*

Para a manutenção do fungo utilizou-se o meio de Sabouraud nos tubos de cultura de rosca. Com o auxílio de uma alça de inoculação o fungo foi repicado para os tubos. Logo após a inoculação os tubos foram vedados com filme de policloreto de vinila (PVC) e mantidos na estufa a 28^{o}-30^{o}C para o crescimento. Após o seu crescimento os tubos foram datados, nomeados e mantidos a 5^{o} ± 2^{o}C.

4.2.5. Preparo do meio de cultura Niremberg

O meio foi preparado em um erlenmeyer e colocado por 2 minutos no microondas. Depois o meio foi autoclavado por 15 minutos a 121^{o}C. Com assepsia, em uma sala de inoculação, o meio depois de autoclavado foi colocado em duas placas de petri esterilizadas e deixadas a temperatura ambiente para o seu resfriamento.

4.2.6. Esterilização do poliacrilato de sódio

Em um Becker, um pouco de PAS foi hidratado com água destilada e tampado com um pedaço de folha de alumínio. O PAS foi então autoclavado a 121^{o}C por 15 minutos. Depois de autoclavado o PAS foi colocado nas placas de petri que continham o meio de Nirembreg.

4.2.7. Ensaios de biodegradabilidade com *Aspergillus niger*

O teste de biodegradabilidade foi realizado observando-se o crescimento da colônia de microrganismos em um meio de cultura, onde este continha todos os nutrientes necessários para o crescimento do fungo, exceto uma fonte de carbono, que era o PAS (DE PAOLI, 2008). O meio utilizado foi de Niremberg e o fungo o *Aspergillus niger*.

Com assepsia, em uma sala de inoculação, o fungo *Aspergillus niger* foi inoculado nas placas de petri com o meio de Niremberg, sobre o PAS hidratado. A seguir adicionou-se mais um pouco do meio fundido de tal forma que o PAS não se deslocasse, quando colocado na estufa. Em uma outra placa, também com o meio de Niremberg, inoculou-se o fungo *Aspergillus niger,* mas sem o PAS. Esta placa foi o controle. As placas foram então datadas, nomeadas e colocadas em uma estufa a 28º-30^{o}C e deixadas por três semanas.

O PAS foi classificado de acordo com a área coberta pelo crescimento da colônia (DE PAOLI, 2008).

Grau 1 – 10% coberto,

Grau 2 – 10 a 30% coberto

Grau 3 – 30 a 60% coberto

Grau 4 – 60 a 100% coberto

4.2.8. Preparo das telas de nylon

Duas telas de nylon foram cortadas ao meio. Pesou-se 8g do PAS seco que fora colocado em cada tela de nylon, Figura 5, totalizando 4 telas.



Figura 5: Tela de nylon onde fora colocado o PAS para entrar em contato com o solo de jardim.

4.2.9. Preparo das garrafas PET

Quatro garrafas PET foram cortadas, Figura 6 , e perfuradas com um fio metálico aquecido. Depois acrescentou-se em cada garrafa uma tela de nylon e 2 tiras de mais ou menos 1 cm de fralda descartável cortada.



Figura 6: Esquema mostrando onde as garrafas foram cortadas.

A Figura 7 mostra como ficou a garrafa PET após ter sido mantida enterrada por 8 meses.



Figura 7: Garrafa PET furada depois de 8 meses enterrada.

4.2.10. Ensaios de biodegradação no solo

Depois de preparadas, as garrafas foram enterradas no jardim do departamento de bioquímica e microbiologia no campus da UNESP Rio Claro, entre dois canteiros de hortaliças, Figura 8, a uma profundidade de mais ou menos 30 cm. Estacas de madeira foram colocadas para identificar o local onde as garrafas foram enterradas. O solo era irrigado por aspersão, Figura 9. Em dezembro de 2010 o canteiro de hortaliças foi desfeito e a irrigação retirada.



Figura 8: Local onde o PAS foi enterrado.



Figura 9: Mangueira que mantinha o solo hidratado.

As garrafas permaneceram enterradas por 8 meses (de agosto de 2010 a março de 2011) e depois as quatro foram desenterradas no mesmo dia. O PAS foi

retirado das telas de nylon, Figura 10, colocado em uma placa de petri, Figura 11, e lavado com água corrente para a retirada do excesso de terra.



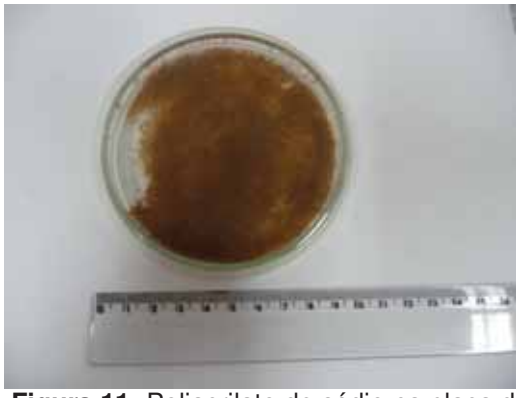


Figura 10: Poliacrilato de sódio dentro da tela de nylon. **Figura 11:** Poliacrilato de sódio na placa de petri.

Os pedaços da fralda também foram separados da terra e observado se houve alguma deterioração.

Para constatar se houve alguma mudança na estrutura do PAS, foi realizada a análise termogravimétrica e termogravimetria derivada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaios de biodegradabilidade

Após as três semanas foi constatado que houve crescimento do fungo *Aspergillus niger* no PAS. O fungo cresceu por todo o PAS, mas a esfera foi parcial, Figura 12.

Pelo critério de crescimento, segundo De Paoli (2008):

Grau 1 – 10% coberto,

Grau 2 – 10 a 30% coberto

Grau 3 – 30 a 60% coberto

Grau 4 – 60 a 100% coberto

Sendo considerados 100% biodegradáveis os polímeros que obtiverem grau 4. O PAS neste experimento enquadrou-se no grau 3, nestas condições pode-se afirmar segundo os critérios de De Paoli (2008) que tem potencial para ser biodegradado.



Figura 12: Placa com o PAS e o fungo *Aspergillus niger* após três semanas.

5.2. Capacidade de adsorção de água do poliacrilato de sódio

A capacidade de retenção de água do PAS pode ser verificada na Tabela 1.

Tabela 1: Aumento da massa do poliacrilato de sódio após contato com água destilada

Peso inicial do poliacrilato de sódio	Volume de água destilada	Peso final do poliacrilato de sódio	Massa de água adsorvida
1,0 g	100 mL	97,85 g	96,85 g

Este resultado mostra a alta capacidade do PAS de adsorver água, demonstrando a importância deste polímero, e o interesse por pesquisas e possíveis aplicações destes materiais superabsorventes em novas tecnologias.

Segundo Rosa et al (2007), alguns polímeros superabsorventes retém cerca de 1000g de água para cada grama de polímero seco. As figuras 13 e 14 mostram a diferença entre o PAS seco e hidratado com água destilada. A diferença é visualmente notada, mostrando como o polímero age nas fraldas descartáveis.



Figura 13: PAS seco.



Figura 14: PAS hidratado com água destilada.

Marconato e Franchetti (2002), realizaram testes na capacidade de absorção de do PAS com diferentes amostras de água e soluções. As amostram utilizadas foram: água destilada, água mineral, água da torneira, solução NaCl (1%) e solução NaCl (10%). Em seus resultados, constataram que a capacidade de absorção do PAS depende do teor de sais dissolvidos na água. Quanto maior o teor de sais, menor a capacidade de absorção do PAS.

5.3. Análises do ensaio de biodegradação no solo

Para a constatação se houve alguma mudança na estrutura do PAS foram realizadas as análises termogravimétrica e termogravimetria derivada, Figura 15.

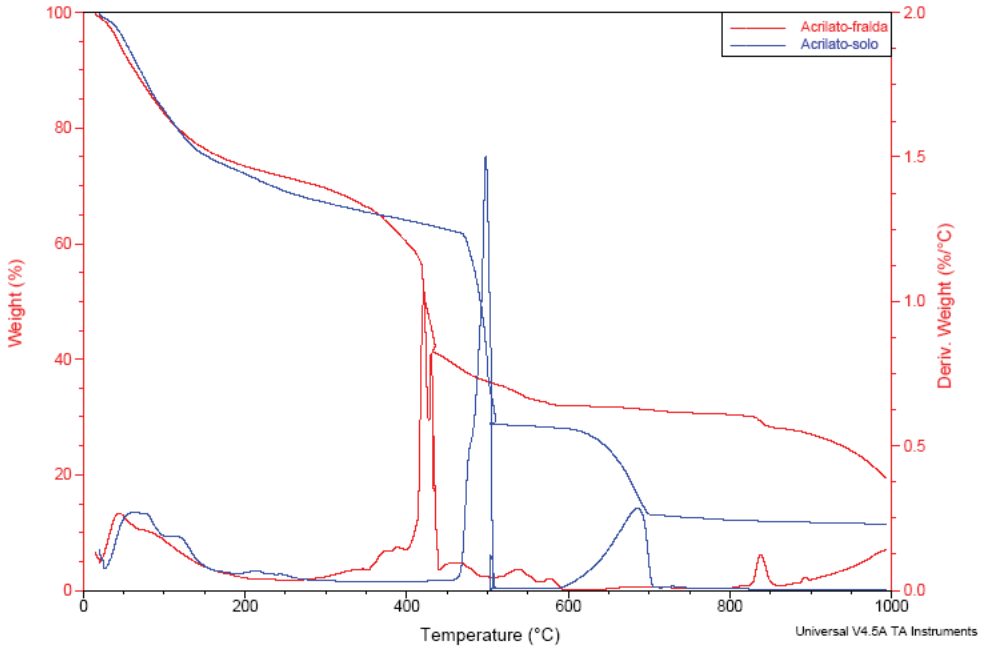


Figura 15: Curva Termogravimétrica e Termogravimetria derivada aplicadas sobre o poliacrilato de sódio.

A curva termogravimétrica mostra a porcentagem de perda de massa do PAS em função da variação de temperatura pré-programada. Podem ser observadas na Figura 15 as curvas termogravimétricas obtidas para as amostras do PAS demonstrando a perda de massa em função da temperatura e a derivada dessas curvas também conhecida como DTG.

Analisando e comparando as curvas, pode-se verificar que o PAS controle (acrilato-fralda) possui duas etapas de perda de massa; uma perda de 28,02% outra de 39,72% e apresentando 32,26% de resíduo. O PAS que ficou em contato com o solo obteve três etapas de perda de massa; a primeira de 32,22% a segunda de 39,36% e terceira de 15,78% e apresentando resíduo de 12,63%.

Os resultados obtidos nos processos de decomposição, como mostra a Figura 15, indicam que a estrutura molecular das amostras de PAS são diferentes entre si. Se for considerado que a estrutura molecular do Poliacrilato deveria ser igual nos três casos pode-se concluir a diferenciação na estrutura vem evidenciar que o material sofreu ação dos microrganismos (SANDONATO et al., 2011).

Analisando as médias da temperatura de Rio Claro ao longo do período em que o PAS ficou enterrado, Tabela 2, constata-se que esta foi favorável ao

crescimento dos microrganismos, principalmente os mesófilos. Os dados foram fornecidos pela Estação meteorológica da UNESP, Campus de Rio Claro.

Tabela 2: Maiores e menores médias da temperatura dos meses de agosto a dezembro de 2010 e de janeiro a março de 2011

	Ano							
	2010					2011		
Média	Agosto	Setembro	Outubro	Novembro	Dezembro	Janeiro	Fevereiro	Março
Maior	25,53°C	29,20°C	29,13°C	28,77°C	29,37°C	33,9°C	26,0°C	24,7°C
Menor	14,30°C	16,40°C	18,87°C	20,50°C	19,03°C	20,8°C	21,6°C	19,3°C

Em seus estudos Iwahashi et al (2003), conseguiram degradar um oligômero do PAS com um consórcio de bactérias. O consórcio era composto por três tipos de bactérias, onde estas degradaram em duas semanas, 73%, 49% e 20% do PAS com média de massa molecular de 1000, 1500 e 4000, respectivamente.

Pereira et al (2008), também realizaram estudos de biodegradação do PAS, aplicando o método de respirometria de Bartha. O teste foi realizado utilizando duas amostras do PAS: PAS na forma pulverizada e PAS reticulado na forma de gel, e duas amostras de solo: solo natural, e solo natural com inóculo adicional de *Phanerochaete chrysosporium*. Os resultados, constataram que as cadeias lineares do polímero pulverizado facilitaram a biodegradação, enquanto que as cadeias reticuladas do polímero gel apresentaram maior resistência a ação enzimática dos microrganismos. Por outro lado o inóculo adicional de *Phanerochaete chrysosporium* ao solo, não favoreceu a degradação do PAS.

Nos pedaços de fraldas que foram enterrados juntos com o PAS, foi observado que após 8 meses quase não houve mudança no material, Figura 16.



Figura 16: Pedaço de fralda após 8 meses enterrada.

Notou-se que apenas o algodão se decompôs. Segundo a UNICEF Uma fralda descartável leva em torno de 600 anos para se decompor (TEMPO DE DECOMPOSIÇÃO). Um tecido de algodão leva de 1 a 5 meses (TEMPO DE DECOMPOSIÇÃO DO LIXO) e polímeros superabsorventes possuem um período de meia vida de 5 a 7 anos (Super-absorbent polymers). Estes dados mostram como o descarte incorreto do lixo acarreta em grandes danos para o meio ambiente e para os seres vivos. O problema se agrava devido ao tempo que os materiais levam para se decompor:

- Pontas de cigarro: 2 anos;
- Nylon: 30 a 40 anos;
- Garrafas e frascos de vidro ou plástico: tempo inderteminado;
- Pilhas: 100 a 500 anos;
- Sacos e copos plásticos: 200 a 450 anos;
- Chicletes: 5 anos;
- Latas de alumínio: 100 a 500 anos;
- Guardanapos de papel: 3 meses;
- Jornais: 2 a 6 semanas;
- Embalagens de Papel: 1 a 4 meses;
- Tampas de garrafas: 100 a 500 anos (MAGALHÃES, 2001)

Papel, papelão e seus derivados constituem cerca de 50% do lixo urbano. Matéria orgânica e resíduos, como restos de comida, cascas e frutas, constituem

cerca de 20%, vasilhames de vidro cerca de 13%, metais em torno de 10% e os derivados de plástico em torno de 7% do total.

O Brasil produz mais de 80 mil toneladas de lixo por dia, sendo somente uma parte coletada. Apenas 34% do lixo coletado vai para os lixões a céu aberto ou aterros sanitários e 66% termina em beiras de rios e áreas alagáveis devido às chuvas fortes (NASSOUR, 2003).

6. CONCLUSÃO

A capacidade de retenção de água do PAS mostrou a eficiência do deste polímero em adsorver e reter a água.

O teste de biodegradabilidade comprovou mediante o crescimento do fungo *Aspergillus niger* que o PAS tem potencial para ser biodegradado. Considerando-se a quantidade de PAS descartado anualmente, os resultados obtidos com as análises termogravimétricas e termogravimetria derivada, associada ao crescimento do *Aspergillus niger* demonstrou que o PAS tem potencial para ser biodegradado.

As análises termogravimétricas realizadas apresentaram resultados bastante promissores para o PAS, demonstrando que houve modificação estrutural, portanto, degradação.

Após 8 meses, apenas o algodão presente na fralda sofreu decomposição, demonstrando que não apenas o PAS demora para se degradar, e sim outros componentes presentes na fralda descartável, contribuindo com a poluição ambiental.

7. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, P. M. M. C.; MAGALHÃES, V. H. S. Polímeros. Universidade Fernando Pessoa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2004.

BAMFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. Degradation of polymers. comprehensive chemical kinetics. Elsevier Science & Technology. v 14, 1975.

BASTIOLI, C. Handbook of biodegradable polymers. Rapra Technology Limited Shawbury, 2005. 552 p.

CANEVAROLO Jr, S. V.Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002. 184 p.

CANAVEROLO Jr., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. 1. ed. São Paulo: Artliber editora Ltda, 2004. 448 p.

DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. 2.ed. São Paulo: Chemkeys, 2008. 288 p.

DHODAPKAR, R.; BORDE, P.; NANDY, T. Super absorbent polymers in environmental remediation. Global NEST Journal, v. 11, n. 2, p. 223-234, 2009.

DI SOUZA, L. TORRES, M. C. M. RUVOLO F, A. C. Despolimerização do poli (tereftalato de etileno)-PET: efeitos de tensoativos e excesso de solução alcalina. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 18, n. 4, p. 334-341, 2008.

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

FRANCHETTI, A. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros superabsorventes e as fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros. Química nova na escola. n. 15, 2002.

FRANCHETTI, S. M. M.; MUNIZ D. K. Interação entre filmes de PVC e chorume enriquecido com meio mineral. *Arq.* Inst. Biol., São Paulo, v. 69, n. 3, p. 103-107, 2002.

HAYASHI, T.; MUKOUYAMA, M.; SAKANO, K.; TANI, Y. Degradation of a sodium acrylate oligomer by an *Arthrobacter sp.* Applied and environmental microbiology, v. 59, n. 5, p. 1555-1559, 1993.

HEALTH ENVIRONMENT & REGULATORY AFFAIRS (HERA). Degradation of Silicone Polymers in Nature. Environmental Information, 1998.

IWAHASHI, M., KATSURAGI, T., TANI, Y., TSUTSUMI, K., KAKIUCHI, K. Mechanism for degradation of poly (sodium acrylate) by bacterial consortium No. L7-98. Journal of bioscience an bioengineering, v. 95, n. 5, p. 483-487, 2003.

KIATKAMJORNWONG, S. Superabsorbent polymers and superabsorbent Polymer composites. *ScienceAsia* 33 Supplement 1, p. 39-43, 2007.

KOLYBABA, M.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S.; CRERAR, W. J.; POWELL, T.; WANG, B. Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. Written for presentation at the 2003 CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting Sponsored by the Red River Section of ASAE. Quality Inn & Suites.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. 1. ed. Rio de janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J.M.; DUNLAP, P. V.; CLARK, D. P. Microbiologia de Brock. 12. ed. São Paulo: Artmed, 2010. 1160 p.

MAGALHÃES, M. A. Tempo de degradação de materiais descartados no meio ambiente. Jornal do Centro Brasileiro para Conservação da Natureza, Viçosa, jan/fev/mar 2001.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. 2. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999. 192 p.

MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1991. 218 p.

MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Polímeros superabsorventes e as fraldas descartáveis: um material alternativo para o ensino de polímeros. Química nova na escola. n. 15, 2002.

MANUAL DIFCO (1984), *Medios de cultivo deshidratados y reactivos para microbiologia*, Detroit, Difco, 1147 p.

MICHEREFF, S. J.; ANDRADE, D. E. G. T.; MENEZES, M. Ecologia e manejo de patógenos radiculares em solos tropicais. Recife : UFRPE, Imprensa Universitária, 2005. 398 p.

MOLDOVEANU, S. C.. Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers. USA: Elsevier, 2005. 714 p.

NASSOUR, A. C. A degradação do lixo urbano. Revista eletrônica de ciências. São Carlos. n 18, 2003.

PEREIRA, M. B.; CAMPOS, A.; GONÇALVES, S. P. C.; FRANCHETTI, S. M. M. MARCONATO, J. C. Estudos de biodegradação do poliacrilato de sódio, utilizando *Phanerochaete chrysosporium*. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; FILHO, R. P.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da biodegradação de poli-β-(hidroxibutirato), poli-β-(hidroxibutirato-co-valerato) e poli-ε-

(caprolactona) em solo compostado. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

ROSA, F.; BORDADO, J. M.; CASQUILHO, M. Polímeros superabsorventes. Potencialidades e aplicações. Ingenium, Revista da Ordem dos Engenheiros, p. 156–158, 2007.

SANDONATO, B. B.; ANGELIS, D. F.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. Biodegradação do poliacrilato de sódio. XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Rio Claro, 2011.

SILVEIRA, A. P. D.; FREITAS, S. S. Microbiota do solo e qualidade ambiental. Campinas, SP, Instituto Agronômico, 2007, 312 p.

SMITH, R. Biodegradable polymers for industrial applications. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2005. 532 p.

SOUZA, D.; CASTILLO, T. E.; RODRÍGUEZ, R. J. S. Estudo da cinética de degradação térmica de misturas de acetato propionato de celulose com polihidroxialcanoatos. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia de reciclagem de polímeros. Quim. *Nova,* v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

STUART, B. H. Polymer analysis. 1. ed. John wiley profession, 2002. 302 p.

Super-absorbent polymers - A global strategic business report. Disponível em: <http://www.companiesandmarkets.com>. Acesso em: 24 ago. 2011.

TAUK, S. M. Biodegradação de resíduos orgânicos no solo. Revista brasileira de geociência. v. 20, p. 299-301, 1990.

TEMPO DE DECOMPOSIÇÃO. Disponível em: < http://www.lixo.com.br >. Acesso em: 4 out. 2011.

TEMPO DE DECOMPOSIÇÃO DO LIXO. Disponível em: <http://www.appaprado.org>. Acesso em: 4 out. 2011.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. Microbiologia. 8. ed. Poto Alegre: Artimed, 2005. 920 p.

VINHAS, M. G.; ALMEIDA, Y. M. B.; LIMA, M. A. G. A. Estudos das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. *Quim. Nova,* v. 30, n. 7, p. 1584-1588, 2007.

WRIGHT, D. C. Environmental stress cracking of plastics. Publicado por Rapra technology. Online version, 1996.

ZILLI, J. E.; RUMJANEK, N. G.; XAVIER, G. R.; COUTINHO, H. L. C.; NEVES, M. C. P. Diversidade microbiana como indicador de qualidade do solo. Cadernos de Ciência & Tecnologia, Brasília, v. 20, n. 3, p. 391-411, 2003.