



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

“Estudo da Biodegradação dos filmes de Poli (ε-caprolactona), da Blenda Poli (ε-caprolactona)/Amido e do Compósito Poli (ε-caprolactona)/Amido/Pó de Fibra de Coco por Fungos e Bactérias”.

Autora: Lívia Cordi

Orientadora: Profa. Dra. Lucia Helena Innocentini Mei

Co-Orientador: Prof. Dr. Nelson Eduardo Durán Caballero

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro /2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

C812e Cordi,Lívia
Estudo da biodegradação dos filmes de poli (e-caprolactona), da blenda poli (e-caprolactona)/amido e do compósito poli (e-caprolactona)/amido/pó de fibra de coco por fungos e bactérias / Lívia Cordi. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Lucia Helena Innocentini Mei, Nelson Eduardo Durán Caballero.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimeros - Biodegradação. 2. Materiais biodegradáveis. 3. Blendas polimericas. 4. Compositos polimericos. 5. Amido. I. Mei, Lucia Helena Innocentini. II. Durán Caballero, Nelson Eduardo. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Study of poli (e-caprolactone), poli (e-caprolactona)/starch blend and poli (e-caprolactona)/starch/coconut fiber biodegradated by fungi and bacteria

Palavras-chave em Inglês: Biodegradable polymers, Blend, Composite, Starch, Biodegradation

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Sandra Gomes de Moraes, Walter Ruggeri Waldman

Data da defesa: 12/02/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

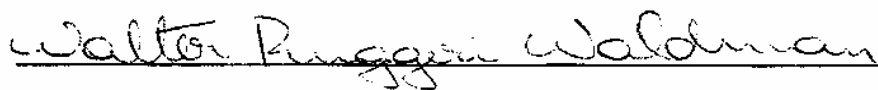
Dissertação de Mestrado defendida por Livia Cordi e aprovada no dia 12 de fevereiro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^a. Dr.^a. Lucia Helena Innocentini Mei (Orientadora)



Dr.^a. Sandra Gomes de Moraes (Titular)



Prof. Dr. Walter Ruggeri Waldman (Titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química



Prof^ª. Dr^ª. Lucia Helena Innocentini Mei

Agradecimentos

À Profa. Dra. Lucia Innocentini Mei, pela orientação, incentivo, amizade, e principalmente pela oportunidade de realização deste trabalho que resultou em um grande amadurecimento profissional.

Ao Prof. Dr. Nelson Durán pela co-orientação no desenvolvimento deste trabalho, mas acima de tudo, pelos 10 anos de ensinamentos teóricos e éticos. Agradeço pela convivência, amizade e confiança que me estimularam sempre a continuar na área de pesquisa.

À Profa. Dra. Elisa Esposito, UMC, por ter me ensinado a beleza da Microbiologia.

Aos amigos do laboratório Natália, Patrícia, Rose, Buba, Dorival, Carol, Maruska, Márcia, Edna, Priscila Lima, Kelly, Walter, Edgar e Timba pelas sugestões, ajudas e pelas horas de trabalho árduo e descontração.

Ao Técnico Francisco Adão, Chico, por todos estes anos de amizade e apoio.

À Sandrinha pela oportunidade de ingressar neste grupo de pesquisa, sempre me incentivando e apoiando com carinho e compreensão.

À Ana Paula e Andrey pela grande amizade, pelas horas de conversa e aprendizagem em todos os momentos.

À Priscyla pelas intermináveis horas de análises microscópicas, pelas risadas e amizade.

À Zaine pelas microscopias, pela calma e paciência que conduziram nossa amizade.

À Amiga Patrícia (Patinha) por tantas risadas e pelas intermináveis discussões sobre saneamento ambiental.

À amiga e companheira das análises de NIR e PCA, Alessandra Borin, por sua fundamental contribuição neste trabalho e ao seu orientador Prof. Dr. Ronei Popi por ter aberto as portas de seu laboratório para o desenvolvimento das análises que auxiliaram na compreensão do processo de biodegradação dos filmes poliméricos.

Ao Prof. Dr. Walter (Capivara) pelo apoio e paciência durante as análises termogravimétricas.

Às amigas do laboratório de Biopolímeros da FEQ, Gabi, Pilar e Teresa pela amizade. Especial agradecimento à amiga Adriana pela paciência em me ensinar Cinética de Polimerização e por todas as discussões sobre temas correlatos.

Aos colegas de Pós-graduação do Departamento de Tecnologia de Polímeros, Ana, Patrícia, Denilton, Enéas pelas incansáveis horas de estudo, pelo carinho e amizade.

Aos docentes do Departamento de Tecnologia de Polímeros-FEQ, pelas disciplinas ministradas e pelos ensinamentos durante este mestrado.

Aos amigos do Departamento de Botânica do IB, Maria Lucia, Iara, Sandra, Tião, João Carlos e Washington, pelo incentivo e orientação.

Aos funcionários do Instituto de Química, principalmente a Fabiana Madeira Favoretto, Laboratório de Análises Térmicas, e ao Daniel, Laboratório de Microscopia Eletrônica, pelas análises realizadas.

Ao Wanderson Almeida pelo processamento dos filmes estudados.

À Union Carbide do Brasil pelo fornecimento da Poli (ϵ -caprolactona), a Corn Products do Brasil pelo amido fornecido, a Agrofor pela doação da fibra de coco e a Cognis pelo fornecimento do edenol.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus queridos amigos de Graduação: Jacy, Érico, Claudinha, Aline, Zezinho, Alê, Ivan, Cris, que estiveram sempre presentes, dia-a-dia envolvidos na resolução dos empecilhos e almejando sempre um futuro melhor.

Ao Edvaldo, companheiro, grande amigo, por estar ao meu lado sempre me apoiando com amor e carinho. Agradeço pelos conselhos e pela infinita ajuda em cada instante desta dissertação, pois sem isto, a conclusão deste trabalho não teria sido possível.

Aos meus pais Flora e Damiano (in memorian) pelo apoio e amor incondicionais em todas as fases da vida.

À todos aqueles que de alguma forma contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

*“Vive de tal forma que deixes
Pegadas luminosas no caminho percorrido,
Como estrelas apontando o rumo da felicidade
E não deixes ninguém se afastar de ti
Sem que leve um traço da bondade,
Ou um sinal de paz da tua vida”
Joanna de Ângelis*

*Dedico este trabalho aos meus pais, Flora e Damiano (in memoriam) pelo amor, pela
educação e formação que me propiciaram nesta existência. Agradeço a oportunidade
de ter nascido como filha de pessoas tão especiais!*

Curriculum Vitae

Lívia Cordi

Nacionalidade: Brasileira

Natural de: Sorocaba

Data de Nascimento: 09/03/1979

Residência: Rua Francisco Bresil, 89 - Vila Santa Isabel - Campians-SP 13.084-633

Telefone: (19) 3521-6180 / (19) 9108-9991

E-mail: cordi@unicamp.br

Formação Acadêmica

Graduação

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Biologia

Licenciatura em Ciências Biológicas

Conclusão em Dezembro de 2003

Curso Técnico

Escola Técnica de Paulínia – ETEP

Técnica em Química

Conclusão em Dezembro de 1996

Experiência Profissional

Estágio em Projeto de Assessoria e Desenvolvimento de Tratamento Biológico para Melhoramento da Madeira Pinus sp.

Empresa Faber Castell S. A. (São Carlos – SP)

Supervisionado pela Profa. Dra. Elisa Espósito – Núcleo de Ciências Ambientais - Mogi das Cruzes/S.P.

Período: Junho à Dezembro de 1997.

Experiência Acadêmica

Colaboração na Elaboração de Aula Prática sobre Enzima Lacase.

Curso de Biotransformações Bioquímicas (TP111) de Pós- Graduação do Departamento de Ciências de Alimentos da FEA/UNICAMP.

Duração de 8 horas, Segundo Semestre de 2000.

Coordenador: Profa. Dra. Gláucia M. Pastore

FEA / UNiCAMP- Campinas-SP

Palestra “Organismos no Sistema de Lodos Ativados”, ministrada ao Curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental.

Ceset –Unicamp – Campus de Limeira / SP

Dia 21 de outubro de 2003.

Palestra “Poluição e Meio Ambiente: Resíduos Líquidos e Tratamento de Efluentes”, ministrada ao Curso de Tecnologia em Saneamento Ambiental.

Ceset –Unicamp – Campus de Limeira / SP

Dia 11 de outubro de 2005.

Conferências

L. Cordi, P.D. Marcato, H. Mansilla, N. Durán

Catalytic ozonation: Characterization and application of immobilized TiO₂ nanoparticles on methylene blue decolorization.

4a. Reunião da Rede Nanobiotec, Campinas, S.P., Outubro (2005).

Projetos Desenvolvidos com Financiamento Fapesp

“Lacase e sua potencial aplicação na remoção de fenóis”.

Período: Junho de 1999 à Dezembro de 2000.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Durán

Laboratório de Química- Biológica –IQ – UNICAMP.

“Monitoramento da Microbiota do Lodo Ativado no Sistema de Tratamento de Efluentes”.

Período: Janeiro de 2002 à Dezembro de 2003.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Durán

Laboratório de Química- Biológica –IQ – UNICAMP.

Cursos

Curso de Tecnologia Enzimática: Lacase- Origem, Propriedades, Produção, Purificação e Aplicações.

Ministrado pela Profa. Dra. Liliana Gianfreda (Universidade de Nápoles)

Duração: 15 horas

25 à 29 de setembro de 2000.

Instituto de Química- Unicamp- Campinas

Curso do Centro Brasileiro–Argentino de Biotecnologia

Aplicação de Métodos Moleculares no Estudo e Monitoramento de Diversidade e Processos Microbianos em Biorreatores e Sistemas de Tratamento de Efluentes de Resíduos Tóxicos.

Módulo Teórico

Coordenador: Dr. Gilson Manfio –CPQBA / UNICAMP

Outubro de 2002.

Curso do Instituto de Geociências da USP e Associação Brasileira de Águas Subterrâneas

A Exploração da Água Subterrânea em Centros Urbanos.

Instituto de Geociências da USP- São Paulo -SP

11 de Setembro de 2003.

Curso do XXII Congresso Brasileiro de Microbiologia

Técnicas modernas de detecção e enumeração de microrganismos no ambiente.

Coordenador: Ulysses Garcia Casado Lins (UFRJ – RJ) e Rodolfo Paranhos (UFRJ – RJ)

17a 20 de novembro de 2003 / Florianópolis –SC.

Curso do Convênio ProSul II – CNPq

(V Curso de Tratamento Biológico de Resíduos / Módulo Teórico – Prático)

Duração: 72 horas

Coordenador: Prof. Dr. Willibaldo Schmidell Netto - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC
18 a 30 de abril de 2005/ Florianópolis-SC

Publicações

Artigos Publicados

Phenolic compounds and total antioxidant potencial of commercial wines.

Minussi, R.C.; Rossi, M.; Bologna, L.; Cordi, L.; Rotilio, D.; Pastore, G.M.; Durán, N.
Food Chemistry 82 (3), 409-416, (2003)

Study and development of LDPE/starch partially biodegradable compounds

E.M. Nakamura, L. Cordi, G.S.G. Almeida, N. Durán, L.H.I. Mei
Journal of Materials Processing Technology 162-163, 236-241 (2005).

Antibacterial activity of chitosan solutions for wound dressing

Campos M., Cordi L., Duran N., Mei L.
Macromolecular Symposia, 245-246, pp. 515-518. (2006)

Quantification of Lactobacillus in fermented milk by multivariate image analysis with least-squares support-vector machines

Borin A., Ferrao M.F., Mello C., Cordi L., Pataca L.C.M., Duran N., Poppi R.J.
Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387 (3), pp. 1105-1112. (2007)

Fungal laccase: Copper induction, semi-purification, immobilization, phenolic effluent treatment and electrochemical measurement

Cordi L., Minussi R.C., Freire R.S., Duran N.
African Journal of Biotechnology, 6 (10), pp. 1255-1259. (2007)

Intumescimento filamentoso no processo de lodos ativados aplicado ao tratamento de soro de queijo: caracterização e uso de floculantes para melhorar a sedimentabilidade

L. Cordi, M.R. Assalin, E.S. Almeida, e N. Durán
Engenharia Ambiental: pesquisa e tecnologia, julho-dezembro. (2007)

Violacein: Properties and Biological Activities

Nelson Durán, Giselle Z. Justo, Carmen V. Ferreira, Patrícia S. Melo, Livia Cordi, Dorival Martins
Review : Biotechnology and Applied Biochemistry, 48 (3), pp 127-133 (2007)

Trabalhos Completos Publicados em Anais/Proceedings de Congressos Nacionais

- 2005: Blendas de PEDB/amido: caracterização e biodegradação

Nakamura, E.M.; Cordi, L.; Almeida, G.S.G., Durán, N. e Mei, L.H.I
VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica
UNICAMP, Campinas, 24 a 27 de julho de 2005

- 2005: Avaliação da biodegradação da blenda poli (ε-caprolactona)/amido em meio líquido.

Mariani, P.D.S.C; Weber, A.; Cordi, L.; Durán, N.; Espósito, E; Innocentini Mei, L. H.
15º Simpósio Nacional de Bioprocessos- SINAFERM

Recife-PE, Agosto de 2005.

- 2005: Biodegradação da Blenda PCL/Amido pelos Fungos *Fusarium oxysporum* e *Fusarium moniliforme*.

Lívia Cordi, Adriana Weber, Nelson Duran, Elisa Esposito e Lucia Mei

8º Congresso Brasileiro de Polímeros - ABPol

6 à 10 de novembro de 2005, Águas de Lindóia-SP

- 2005: Estudo da biodegradação de compósitos baseados em Poli(3-hidroxibutirato-co-hidrovalerato) e lignosulfonato em um sistema de lodo ativado.

Ana Paula Lemes, Lívia Cordi, Mauro A. Soto-Oviedo, Lucia H.I. Mei e Nelson Durán

VII Simpósio de hidrólise Enzimática de Biomassas (SHEB)

5 à 9 de dezembro de 2005, Maringá - PR.

2005: Biodegradation of Poly(e-caprolactone)/Starch Blend by Activated Sludge.

Lívia Cordi, Adriana Weber, Wanderson Bueno de Almeida, Nelson Durán e Lucia Mei

VII Simpósio de hidrólise Enzimática de Biomassas (SHEB)

5 à 9 de dezembro de 2005, Maringá - PR.

2006: Sistema de Lodo Ativado Aplicado na Degradação de Blenda Polimérica.

Lívia Cordi, Ana Paula Lemes, Nelson Durán e Lucia Mei

III Workshop de Biotecnologia e II Encuentro Regional de Biocatalysis y Biotransformaciones

7 à 10 de fevereiro de 2006, São Paulo - SP.

2006: Estudo da biodegradação de compósitos baseados em Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) e lignosulfonato em Solo

Ana Paula Lemes, Lívia Cordi, Soto-Oviedo, M.A.; Mei, L.H.I.; Durán, N.

III Workshop de Biotecnologia e II Encuentro Regional de Biocatalysis y Biotransformaciones

7 à 10 de fevereiro de 2006, São Paulo - SP.

2006: Lacase fúngica: Produção, semipurificação, imobilização e aplicação na remediação de efluente papaleiro.

L. Cordi, R.C. Minussi, N. Durán

III ENZITEC

Abril de 2006, Gramado-RS

2006: Antibacterial activity of chitosan solutions for wound dressing.

M.G.N. Campos, L. Cordi, N. Durán, L.H.I. Mei

World Polymer Congress/ 41st International Symposium on Macromolecules

16 à 21 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ.

2006: Laccase: Screening, purification and effluents bioremediation.

N. Durán, L. Cordi, M.C. Minussi, M.A.Rosa, R.S. Freire

XVIII Congreso Latinoamericano de Microbiología/ XXVIII Congreso Chileno de Microbiología

Outubro de 2006, Pucón, Chile.

2007: Processing and Characterization of Poly (e-caprolactone)/maize starch blend.

Lívia Cordi, Priscyla D. Marcato, Walter W. Waldman, Nelson Durán, Lucia H.I. Mei

XI Internacional Macromolecular Colloquium – ISNAPOL 2007
22 à 25 de abril de 2007, Gramado - RS

2007: AFM Analysis of the biodegradation of composite of poly (ϵ -caprolactone)/starch and coconut shell by fungal strains.

Marcato, P.; Cordi, L.; Borin, A.; Poppi, R.; Mei, L.H.I.; Durán, N.

XXI Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise
26 à 29 de agosto de 2007, Armação dos Búzios-RJ

Participação em Eventos

2004: 5TH International Symposium on Natural Polymers and Composites – ISNAPOL 2004 and 8th Brazilian Symposium on the chemistry of Lignins and other wood components

12 a 15 de setembro, São Pedro-SP / Brasil.

2005: 3º Reunião de encerramento das atividades da segunda fase da Rede de Nanobiotecnologia.

São Pedro - S.P., 9-11 de Março (2005).

2005: 4º Seminário de encerramento das atividades da segunda fase da Rede de Nanobiotecnologia.

Campinas - S.P., Novembro (2005).

Patente

Durán, N., Minussi, R., Cordi, L., Pastore, G.

Processo de tratamento de efluente papeleiro kraft E1 pelo sistema de enzima-mediador: lacase – hidroxamatos. Patente Brasileira. PIBr. ,N0. PI0002329-9 (2000).

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1 – Introdução	17
1.2 - Objetivos	19
1.2.1 - Objetivos Gerais	19
1.2.2 - Objetivos Específicos	20
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 - Polímeros Biodegradáveis	20
2.2 - Poli (ε - Caprolactona) (PCL)	22
2.3 - Amido	23
2.4 - Fibras Naturais	25
2.5 - Polímeros Biodegradáveis	26
2.6 - Blendas Poliméricas Biodegradáveis	27
2.7 - Compósitos Poliméricos	30
2.8 - Plastificantes	31
2.9 - Caracterização de Polímeros	32
2.10 - Processos de Biodegradação	35
2.11 - Sistemas Biológicos e Degradação de Polímeros	38
2.11.1 - Biodegradação por Bactérias	39
2.11.2 - Biodegradação por Fungos	40
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 - Materiais	43
3.2 - Processamento dos Filmes e dos Compósitos	43
3.3 - Caracterização dos Filmes e dos Compósitos	44

3.3.1 - Perda de Massa	44
3.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
3.3.3 - Microscopia de Força Atômica (AFM)	44
3.3.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)	44
3.3.5 - Espectrofotometria no Infravermelho Próximo (NIR)	45
3.3.6 - Análise de Componentes Principais (PCA)	45
3.4 - Estudos de Biodegradação	45
3.4.1 - Biodegradação por Bactérias extraídas de Solo	46
3.4.2 - Biodegradação por Fungos isolados de Solo	47
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 - Perda de Massa e Análise Visual	47
4.1.1 - Perda de Massa e Análise Visual para Biodegradação por Bactérias	48
4.1.2 - Perda de Massa e Análise Visual para Biodegradação por Fungos	52
4.2 - Avaliação Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
4.2.1 - Microscopias das amostras de amido (pó), PCL (pellet) e filme de amido/edenol	52
4.2.2 - Microscopias das amostras Biodegradadas por Bactérias	53
4.2.3 - Microscopias das amostras Biodegradadas por Fungos	56
4.3 - Avaliação Morfológica por Microscopia de Força Atômica (AFM)	60
4.3.1 - Microscopias das amostras não Biodegradadas	60

4.3.2 - Microscopias das amostras Biodegradadas por Bactérias	62
4.3.3 - Microscopias das amostras Biodegradadas por Fungos	64
4.4 – Termogravimetria (TGA)	69
4.4.1 – Componentes da pré mistura	70
4.4.2 - Amostras Biodegradadas por Fungos	73
4.4.3 - Amostras Biodegradadas por Bactérias	77
4.5 – Espectrofotometria no infravermelho próximo (NIR)	79
4.5.1 – Componentes da pré mistura	79
4.5.2 – Amostras Biodegradadas por Fungos	81
4.5.3 - Amostras Biodegradadas por Bactérias	83
4.6 – Análise dos Componentes Principais (PCA)	84
4.6.1 – Componentes da pré mistura	85
4.6.2 – Amostras Biodegradadas por Fungos	86
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	88
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	90
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

Nomenclaturas e Abreviações

Símbolo	Descrição	Unidade
PCL	Policaprolactona ou Poli (ϵ -caprolactona)	**
PHB	Poli(3-hidroxiбутирато)	**
PHBV	Poli(3-hidroxi valerato –co-hidroxi valerato)	**
PADs	Polímeros ambientalmente biodegradáveis	**
PHAs	Polihidroxi alcenoatos	**
PLA	Ácido Polilático	**
PGA	Ácido Poliglicólico	**
PLGA	Poli(lactídeo -co- glicolídeo)	**
PVA	Poli vinil álcool	**
PEO	Poli-óxido de etileno	**
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	**
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês: Differential scanning calorimetry)	**
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês: Thermogravimetric Analysis)	**
AFM	Microscopia de Força Atômica (do inglês: Atomic Force Microscope)	**
NIR	Espectroscopia no Infra vermelho Próximo (do inglês: Near Infrared)	**
PCA	Análise dos Componentes Principais (do inglês: Principal component analysis)	**
T _g	Temperatura de Transição vítrea	°C
T _c	Temperatura de cristalização	°C
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Intelectual	**

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reação de obtenção da Poli (ϵ -caprolactona)

Figura 2. Estrutura da Poli (caprolactona)

Figura 3. Estrutura geral do amido

Figura 4. Gráfico de perda de massa para o filme de PCL e da blenda PCL/Amido por bactérias extraídas de solo de citrus em 100 dias.

Figura 5. Análise visual das amostras em 100 dias de estudo: blenda PCL/amido não degradada (A), blenda PCL/amido biodegradada por bactérias (B), PCL não degradado (C), PCL biodegradado por bactérias (D).

Figura 6. Gráfico de perda de massa para os materiais biodegradados em 60 dias pelos fungos *F. moniliforme* (A) e *F. oxysporum* (B).

Figura 7. Análise visual das amostras biodegradadas por fungos em 60 dias PCL não degradado (A), PCL degradado por *F. moniliforme* (B), PCL degradado por *F. oxysporum* (C), PCL/amido não degradado (D), PCL/amido degradado por *F. moniliforme* (E), PCL/amido degradado por *F. oxysporum* (F).

Figura 8. Análise visual das amostras de compósitos de PCL/amido/fibra de coco: Compósito 5% de fibra de coco (A), Compósito 10% de fibra de coco (B) e Compósito 15% de fibra de coco (C); Amostras (1) são os materiais não degradados, amostras (2) são degradados por *F. moniliforme*, amostras (3) são degradada por *F. oxysporum*.

Figura 9. (A) Micrografias dos grãos de amido com os respectivos diâmetros (amplitude 1500x); (B) Filme de amido puro com edenol (amplitude 50x).

Figura 10. Micrografias do filme de PCL após 100 dias de estudo: (A) PCL não degradado (amplitude 100x), (B) PCL degradado (amplitude 100x), (C) PCL degradado (amplitude 100x, inclinação 65°), (D) PCL degradado (amplitude 1500x), (E) PCL degradado (amplitude 1500x).

Figura 11. Micrografias da blenda PCL/amido em 100 dias de estudo: (A) Blenda não degradada (amplitude 100x), (B) Blenda degradada (amplitude 100x), (C) Blenda degradada (amplitude 1500x), (D) Blenda degradada (amplitude 1500x, inclinação 65°), (E) Blenda degradada (amplitude 1500x).

Figura 12. Micrografias do filme de PCL em 60 dias de estudo: (A) PCL não degradado (amplitude 400x), (B) PCL degradado por *F. moniliforme* (amplitude 400x), (C) PCL degradado por *F. oxysporum* (amplitude 400x).

Figura 13. Micrografias da blenda PCL/amido em 60 dias de estudo; (A) Blenda não degradada (amplitude 400x), (B) Blenda degradada por *F.moniliforme* (amplitude 400x), (C) Blenda degradada por *F.oxysporum* (amplitude 400x).

Figura 14. Micrografias do compósito PCL/amido contendo 5% de fibra de coco em 60 dias de estudo; (A) compósito não degradado (amplitude 400x), (B) compósito degradado por *F.oxysporum* (amplitude 400x), (C) compósito degradado por *F.moniliforme* (amplitude 400x).

Figura 15. Micrografias do compósito PCL/amido contendo 10% de fibra de coco; (A) compósito não degradado (amplitude 400x), (B) compósito degradado por *F.oxysporum* (amplitude 400x), (C) compósito degradado por *F.moniliforme* (amplitude 400x).

Figura 16. Micrografias do compósito PCL/amido contendo 15% de fibra de coco; (A) compósito não degradado (amplitude 400x), (B) compósito degradado por *F.oxysporum* (amplitude 400x), (C) compósito degradado por *F.moniliforme* (amplitude 400x).

Figura 17. Imagens topográficas tridimensionais do filme de PCL (A) e PCL/amido (B), Compósito com 5% em fibra (C), Compósito com 10% em fibra (D) e compósito com 15% em fibra (E).

Figura 18. Imagens topográficas tridimensionais do filme de PCL não biodegradado (A), PCL biodegradado (B), filme da Blenda de PCL/amido não biodegradado (C) e da Blenda PCL/amido biodegradado por 100 dias.

Figura 19. Imagens topográficas tridimensionais do filme de PCL. Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

Figura 20. Imagens topográficas tridimensionais da blenda PCL/amido: Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

Figura 21. Imagens topográficas tridimensionais do filme Compósito PCL/amido com 5% em fibra. Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

Figura 22. Imagens topográficas tridimensionais do filme Compósito 10% em fibra. Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

Figura 23. Imagens topográficas tridimensionais do filme Compósito 15% em fibra. Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

Figura 24. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) dos componentes: amido, PCL e plastificante edenol .

Figura 25. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) das formulações do filme de PCL/edenol e da mistura da blenda (PCL/edenol/amido).

Figura 26. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) das formulações do compósito de PCL/edenol/amido contendo 5, 10 e 15% de fibra de coco.

Figura 27. Curvas termogravimétricas dos filmes de PCL (A) e da blenda PCL/edenol/amido (B) e derivadas dos filmes de PCL (C) e da blenda PCL/edenol/amido (D) puros e biodegradados pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum* em 60 dias.

Figura 28. Curvas termogravimétricas dos filmes dos compósitos 5% em fibra (A), 10 % em fibra (B), 15 % em fibra (C) e as derivadas dos compósitos 5% em fibra (D), 10 % em fibra (E), 15 % em fibra (F), puros e biodegradados pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum* em 60 dias.

Figura 29. Curvas termogravimétricas dos filmes de PCL (A) e PCL/edenol/amido (B) e derivadas de PCL (C) e PCL/edenol/amido (D), puros e biodegradados por bactérias do solo em 100 dias.

Figura 30. Espectros em infravermelho próximo dos filmes de PCL/edenol (A), da blenda PCL/edenol/amido (B) e amido/edenol (C), sem degradação.

Figura 31. Espectros em infravermelho próximo das amostras da Blenda PCL/amido e dos filmes dos compósitos com 5%, 10% e 15% de fibra de coco.

Figura 32. Espectros em infravermelho próximo das amostras da Blenda PCL/amido e do filme de PCL biodegradadas pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum*.

Figura 33. Espectros em infravermelho próximo das amostras dos compósitos contendo 5, 10 e 15% em fibra e biodegradados pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum*, respectivamente.

Figura 34. Espectros em infravermelho próximo da amostra do filme de PCL não biodegradado e biodegradado por bactérias.

Figura 35. Gráfico resultante da Análise de Componentes Principais para amido com edenol, PCL com edenol e para blenda PCL/amido/edenol e dos compósitos PCL/amido/fibra de coco.

Figura 36. Gráfico resultante da Análise de Componentes Principais para a biodegradação do filme de PCL, da blenda PCL/amido por *F.moniliforme* e *F. oxysporum* em 60 dias.

Figura 37. Gráfico resultante da Análise de Componentes Principais para os compósitos (Compósitos não biodegradados: 1-5, 5% fibra; 6-10, 10% fibra; 11-15, 15% fibra; Biodegradados por *F. moniliforme*: 16-20, 5% fibra; 21-25, 10% fibra; 26-30, 15% fibra; Biodegradados por *F. oxysporum*: 31-35, 5% fibra; 36-40, 10% fibra; 41-45, 15% fibra).

RESUMO

Imensurável é a quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente e o crescente desequilíbrio do mesmo. Esta situação leva ao desenvolvimento de novas formulações plásticas que sejam resistentes e funcionais enquanto em uso, mas que após o período de interesse sejam degradados no menor período de tempo possível.

Com o intuito de minimizarmos as quantidades de polímeros descartados no meio ambiente, dentro de uma perspectiva de desenvolvimento sustentável e diminuindo a poluição ambiental, estudamos a aplicação de fungos e bactérias isolados de solo para reduzir o tempo de degradação de polímeros considerados biodegradáveis.

Para isto, foi preparada e caracterizada uma blenda composta por Poli (ϵ -caprolactona) e Amido de milho adapatado e também um compósito de Poli (ϵ -caprolactona), Amido de milho adapatado e pó de fibra de coco, visando assim obter um material com alta taxa de biodegradação.

A caracterização e o acompanhamento da biodegradação do filme de PCL, da blenda PCL/amido e do compósito PCL/amido/fibra de coco foi feita por Análise Visual, Perda de Massa, Espectroscopia no Infra-Vermelho Próximo (NIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Análise de Componentes Principais (PCA).

Os resultados obtidos pela biodegradação promovida por bactérias extraídas de solo foram de 54% de perda de massa para a blenda de PCL/amido e de 47% para o filme de PCL em 100 dias.

A taxa de biodegradação para o PCL, independente do fungo utilizado é muito baixa para o período de 60 dias, não superando os 5% de perda de massa. O fungo *F. moniliforme* reduziu a massa da blenda PCL/amido em 22,5% no mesmo período em que a espécie *F. oxysporum* não apresentou mais que 10% de perda de massa para o mesmo material. Para a biodegradação dos compósitos PCL/amido/fibra de coco os resultados de perda de massa indicam que o aumento da porcentagem de fibra de coco leva a um aumento da biodegradação.

Palavras-chave: Biodegradação, Blendas, Compósitos, Poli (ϵ -caprolactona), Amido de milho, Fibras de coco.

ABSTRACT

Hugh amount of plastic waste is discarded in the environment causing a growing imbalance. This situation leads to the development of new resistant and functional plastic materials to last during their useful life and biodegrade after it, in a short period of time.

In order to minimize the quantity of polymers discarded in the environment, within a perspective of sustainable development and reducing environmental pollution, we studied the application of fungi and bacteria isolated from soil to reduce the time of degradation of polymers considered biodegradable.

For this, a blend composed of Poly (ϵ -caprolactone) and maize starch adipate and also a composite of Poly (ϵ -caprolactone/maize starch adipate/powder fibers from coconut has been prepared and characterized, seeking thereby to obtain a material with a high rate of biodegradation.

The characterization and monitoring of the degradation of the PCL film, the PCL/starch blend and the composite PCL/starch/coconut fiber was made by Visual Analysis, Mass Loss, Near Infra-Red Spectroscopy(NIR), Thermogravimetric analysis (TGA), Electronic Scanning Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Principal Components Analysis (PCA).

The results obtained in 100 days for the biodegradation promoted by bacteria isolated from soil were 54% of weight loss for PCL/starch blend and 47% of weight loss for PCL film. The rate of biodegradation for the PCL, regardless of the fungus used is very low for the period of 60 days, not exceeding 5% of the weight loss. The fungus *F. Moniliforme* reduced the mass of PCL / starch blend to 22.5% in the same period in which the species *F. oxysporum* not presented more than 10% of weight loss for the same material. For the biodegradation of PCL / starch / coconut fiber composites, the results of weight loss indicate that the increase in the percentage of coconut fiber leads to an increase in the degradation rate.

Keywords: Biodegradation, Blends, Composite, Poli (ϵ -caprolactona), Corn starch, Coconut fiber.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Introdução

Os plásticos têm fundamental importância na sociedade moderna, onde são utilizados de inúmeras formas, inclusive em algumas aplicações para as quais anteriormente eram utilizados outros materiais como metais, vidros, madeira e papel. Possuem, dessa forma, um grande mercado que está em expansão. Entretanto, estes materiais têm despertado grande preocupação devido ao seu tempo de vida útil ser muito curto, como por exemplo, na aplicação em embalagens, e à sua grande dificuldade de degradação no meio ambiente.

Com isso, materiais plásticos degradáveis pelos diversos mecanismos de fotodegradação, biodegradação e oxidegradação, estão sendo pesquisados e já há alguns produtos comercializados, embora a custos ainda não competitivos em relação aos materiais derivados do petróleo.

Dados apontam para o uso crescente de plásticos na vida diária da população, devido às numerosas aplicações que surgem com frequência, principalmente aquela onde a leveza, o custo e a durabilidade do produto são fundamentais. Dados estatísticos americanos apontam despejo anual de aproximadamente 160 milhões de toneladas de resíduos sólidos no meio ambiente, dos quais 6% a 7% se referem a plásticos residuais, representando cerca de 30% em volume do total. Na Europa, Japão e países em desenvolvimento a situação não difere muito (Souza & Lopes, 1993). A tendência é o aumento exponencial de descarte desses resíduos. Tais números mostram apenas pequena parte do problema, mas são suficientes para despertar a preocupação dos ambientalistas, setores governamentais, cientistas e outros grupos da sociedade.

O agravamento do problema ecológico causado pelos resíduos plásticos no planeta incentiva a pesquisa de polímeros com propriedades biodegradáveis para aplicações de curta duração, principalmente nos casos de pouca exigência de suas propriedades mecânicas. Esforços realizados no passado, visando tornar os plásticos mais estáveis, determinaram uma vida útil maior que a duração da aplicação. Assim, criou-se um grande problema ambiental com resíduos plásticos

que são ainda pouco reutilizados pela falta de infra-estrutura para a reciclagem no país.

No mundo todo, o agravamento do problema tem levado às pressões ecológicas e governamentais, com embriões de leis determinando e regulamentando o uso de plásticos degradáveis e biodegradáveis para certas aplicações em países desenvolvidos. No Brasil, não existe ainda a obrigatoriedade de uso de plásticos biodegradáveis. Entretanto, legislação específica para uso de plásticos biodegradáveis desenvolvidos por métodos padronizados e reconhecidos para a determinação da sua biodegradabilidade está sendo discutida. Um dos fatores que tem impulsionado essas discussões no país é o escasso número de aterros sanitários existentes.

Somado ao ambiente terrestre, também o ambiente marinho tem sido bastante afetado pelos resíduos plásticos lançados por embarcações, ocasionando estragos à fauna, sendo que 80% da poluição marinha é relacionada a presença de resíduos e sacolas plásticas.

Constantemente surgem alternativas com o objetivo de minorar a questão, ou, pelo menos, reduzir a quantidade de resíduos plásticos. Entre as opções constam a redução produtiva, reciclagem, incineração e biodegradabilidade (Souza & Lopes, 1993). O uso de polímeros biodegradáveis surge como alternativa quando a reciclagem dos polímeros tradicionais se torna impraticável tecnologicamente ou economicamente (Bastioli, 1998).

Alguns polímeros essencialmente biodegradáveis já são comercializados no exterior. No entanto, ainda tem uso limitado por características deficientes que impedem o uso em aplicações que exigem bom desempenho, além do custo ser muito elevado, comparado ao dos plásticos convencionais. Entretanto, as pesquisas na busca por estes materiais estão avançando em ritmo acelerado. A tendência é que, em breve, essas tecnologias estejam à disposição do mercado consumidor mundial, na forma de novos polímeros e materiais essencialmente biodegradáveis, ou pela adição de produtos que tornem os plásticos convencionais, e outros materiais, biodegradáveis (Narayan, 2002).

Os principais exemplos de polímeros naturalmente biodegradáveis são representados por amido, celulose, polivinil-álcool, poli (ϵ -caprolactona) (PCL),

polilactídeo (PLA), poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV), poli-hidroxibutirato (PHB), além de outros poliésteres complexos.

Uma alternativa viável para a obtenção de plásticos degradáveis é justamente o uso de amido em mistura com polímeros convencionais. Com base na disponibilidade, no baixo custo e na conhecida biodegradabilidade, o amido tem sido utilizado, há décadas, como aditivo em polímeros sintéticos. Um exemplo de sucesso de incorporação de amido à poliésteres na produção de filmes e embalagens compostáveis e biodegradáveis é o MaterBi[®], produzido pela empresa Novamont-Itália. A Novamont, em 1989, foi pioneira no desenvolvimento de materiais a base de amido com diferentes polímeros sintéticos, e atualmente possui quatro classes de materiais (A, Z, V e Y) (Bastioli, 1998). Vale ressaltar que a qualidade e custo final dos produtos serão sensivelmente dependentes da quantidade de amido e do processo de mistura. (Souza & Lopes, 1993).

Muitos grupos de pesquisa têm buscado soluções que garantam um desenvolvimento sustentável, onde o Homem e o meio possam conviver sem causar prejuízos entre si. Com este princípio, buscamos neste trabalho o desenvolvimento de uma blenda e um compósito, de polímeros naturais, biodegradáveis, com potencial para substituir alguns dos plásticos convencionais, contribuindo para o binômio produção versus preservação ambiental.

1.2 - Objetivos

1.2.1 - Objetivos Gerais

Com o intuito de minimizarmos as quantidades de polímeros descartados no meio ambiente e dentro de uma perspectiva de desenvolvimento sustentável, há a necessidade de diminuir a poluição ambiental, reduzindo o total de resíduos sólidos recalcitrantes depositados no ambiente. Desta maneira, estudou-se a aplicação de fungos e bactérias isolados de solos para diminuição do tempo de degradação de polímeros considerados biodegradáveis.

Com este objetivo, o estudo proposto vem contribuir para a substituição dos plásticos convencionais por plásticos biodegradáveis, principalmente na área de embalagens, uma vez que foi preparada e caracterizada uma blenda

potencialmente biodegradável, composta por Poli (ϵ -caprolactona) e amido de milho adipatado (modificado com ácido adípico) e também um compósito de Poli (ϵ -caprolactona), amido de milho adipatado e pó de fibra de coco, visando assim obter um material com alta taxa de biodegradação.

Para tanto, a biodegradação da blenda e do compósito foi avaliada por meio de testes realizados com diferentes microrganismos de solo, visto que, estes organismos presentes no solo apresentam grande potencial de degradação de compostos presentes no meio ambiente, apresentando desta forma, grande possibilidade de acelerarem a biodegradação dos polímeros em estudo.

1.2.2 - Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

1- Caracterização do filme de PCL, da blenda PCL/amido e do compósito PCL/amido/fibra de coco por Espectroscopia no Infra-Vermelho Próximo (NIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Análise de Componentes Principais (PCA).

2- Avaliar e acompanhar a biodegradação da blenda e do compósito por diferentes microrganismos: bactérias e fungos isolados de solos.

3- Acompanhar a biodegradação do filme de PCL, da blenda e do compósito, por perda de massa, Espectroscopia no Infra-Vermelho Próximo (NIR), Análise de Componentes Principais (PCA), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM).

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Polímeros Biodegradáveis

A necessidade por materiais biodegradáveis aumentou muito desde a última década, não somente pelo aumento do apelo ambiental, mas também por suas aplicações na área de embalagens, biomédicas e liberação de fármacos (Singh et al., 2003).

Como já foi mencionado, há uma rota alternativa para o gerenciamento do lixo plástico, no meio ambiente, que é a utilização de plásticos biodegradáveis que possam substituir polímeros convencionais quando a reciclagem ou a incineração

destes constituem um método difícil ou economicamente inviável (Park et al., 2001).

Deve-se esclarecer que o termo polímero degradável se refere aos materiais poliméricos que se desintegram sob condições ambientais apropriadas, em um determinado período de tempo (Narayan, 1990).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em duas categorias, de acordo com a sua fonte de obtenção; ou seja, rotas sintéticas ou naturais. A primeira consiste de polímeros sintéticos obtidos pelo homem em laboratório, onde grupos susceptíveis ao ataque enzimático são previamente programados para fazer parte de sua estrutura, como no caso dos poliésteres alifáticos. Estes são facilmente biodegradados e vários exemplos já são conhecidos e utilizados, tais como o ácido poli (glicólico) (PGA), o ácido poli (lactídeo) (PLA), policaprolactona (PCL), e os copolímeros como o poli(lactídeo - co- glicolídeo) (PLGA). Outros polímeros sintéticos também conhecidos como susceptíveis a biodegradação são o poli vinil álcool (PVA) e o polióxido de etileno (PEO) (Verhoogt et al., 1994).

A segunda rota de obtenção de polímeros biodegradáveis é a natural, onde alguns microrganismos e plantas são os produtores destas moléculas, principalmente como fonte de reserva. Dentre as plantas podemos citar a celulose e o amido que existem em grande abundância na Terra e são bem conhecidos pelo homem. Entretanto, outra fonte natural, como a produção de biopolímeros por microrganismos, tem se revelado promissora. Neste caso, algumas bactérias têm se destacado na produção de alguns polímeros biodegradáveis, onde a família dos polihidroxialcanoatos (PHAs) tem merecido bastante atenção no mundo todo.

Os polihidroxialconoatos (PHAs), são polímeros termoplásticos naturalmente biodegradáveis sendo sintetizados e acumulados intracelularmente durante o crescimento de uma vasta gama de microrganismos, como por exemplo a bactéria *Alcaligenes eutrophus*, ou o gênero de *Pseudomonas* geneticamente modificado ou por plantas (Snell & Peoples, 2001).

A principal vantagem dos PHAs é não necessitar de condições ambientais especiais para se biodegradarem, tanto sob condições aeróbias ou anaeróbias, ou mesmo em aterros sanitários, desde que o ambiente seja propício à ativação dos microrganismos (temperatura, umidade, etc.). Os aterros sanitários constituem um

rápido e menos dispendioso meio para dispor os resíduos plásticos, porém estes já estão esgotados. Vale ressaltar que outros polímeros naturais são também reconhecidos pelo potencial biotecnológico e comercial como é o caso do Polihidroxibutirato (PHB), e seu copolímero Poli (hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV).

Muitos poli-ésteres alifáticos têm propriedades similares aos polímeros convencionais, porém são aplicados como plásticos biodegradáveis, como PHB e PCL, entre outros.

As boas propriedades desejáveis de um polímero biodegradável podem ser alcançadas sintetizando-se ou criando-se novas formulações, tal como os polímeros convencionais, criados para ter uma longa vida útil. Mas diferentemente destes, os PADs (Polímeros ambientalmente biodegradáveis) são susceptíveis à biodegradação após sua vida útil, a qual pode durar por longos períodos em ambientes apropriados (Freitas, 2004).

2.2 - Poli (ϵ -caprolactona)

A Poli (ϵ -caprolactona) é um polímero sintético biodegradável da família dos poliésteres, linear, hidrofóbico, parcialmente cristalino e pode ser lentamente biodegradado por microrganismos.

O processo de obtenção da policaprolactona consiste na polimerização por abertura do anel, oriundo do monômero de ϵ -caprolactona, resultando como produto um poliéster alifático, Figura 1. Esta polimerização requer o uso de um iniciador alcoólico em combinação com ácido de Lewis, que é o catalisador da reação (Almeida, 2005).

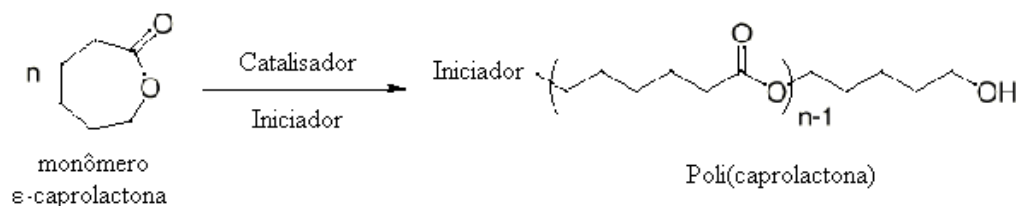


Figura 1 - Reação de obtenção da Poli (ϵ -caprolactona)

Suas propriedades físicas e comerciais são muito atrativas, não somente como substituta de polímeros não degradáveis aplicados como bens de consumo, mas também para aplicações específicas na medicina e na agricultura.

A principal limitação do PCL está na sua baixa temperatura de fusão, em torno de 65°C, a qual pode ser aumentada na formulação de blendas com outros polímeros ou por ligações cruzadas, resultando em propriedades melhores (Singh et al., 2003).

O PCL acaba sendo mais biodegradável em relação a outros poliésteres, que são degradados pelos mesmos microrganismos de ambientes similares, além de serem atacados igualmente, independentes da temperatura, 30°C ou 50°C. Sua estrutura é apresentada na Figura 2.

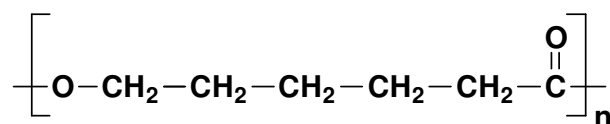


Figura 2 – Estrutura da Poli (caprolactona)

O PCL mostra uma boa degradabilidade em solo, em aterros sanitários e em mistura de microrganismos de sedimentos de rios, no qual seja usado como única fonte de carbono. Estudos enzimáticos também foram feitos por Singh e colaboradores em 2003 para observar a biosusceptibilidade do amido e do PCL, sob condições específicas. Eles também estudaram a compostagem com PCL sozinho e na forma de blendas e compósitos, concluindo que este sistema de biodegradação é o mais eficiente método para se estudar sobre a bioassimilação de materiais poliméricos durante os estudos de compostabilidade de PCL sozinho e em outras formulações como blendas e compósitos.

A grande vantagem do PCL está nas suas boas propriedades físicas, relativamente barato em relação a outros polímeros biodegradáveis e, além disso, ser compatível com outros polímeros (Ishiaku, et al., 2002).

2.3 - Amido

O Amido é um dos biopolímeros mais abundantes e promissores, sendo motivo de grande interesse como componente em formulações plásticas na

tentativa de aumentar a biodegradabilidade das mesmas devido a sua inerente característica de ser biodegradável (Singh et al., 2003).

Contudo, o amido puro não é uma boa alternativa para substituir plásticos provenientes do petróleo, isto porque é facilmente solúvel e forma materiais quebradiços quando usado sem a adição de um plastificante. A solução para este inconveniente é a adição de um plastificante que melhore as propriedades mecânicas desse material, sem interferir em sua biodegradabilidade. A obtenção de blendas com dois ou mais polímeros de diferentes características químicas e físicas, mostra-se uma alternativa para superar estas dificuldades (Yu et al., 2006).

Jansson e Thuvander (2004) estudaram o efeito da espessura (0,3 a 2,6mm) em filmes de amido e observaram que quanto mais fino for o filme, menor será a propriedade mecânica e mais quebradiço será o material, facilitando a entrada de microrganismos e enzimas de degradação.

Griffin foi o primeiro a desenvolver formulações com amido granular e polímeros sintéticos como o polietileno, com alta biodesintegrabilidade durante o consumo microbiano (Pranamuda et al., 1996).

Existem atualmente dois processos de mistura do amido com o polímero sintético: no Processo Griffin (1980), o amido granular é misturado ao polímero sintético atuando simplesmente como elemento de carga (a quantidade de amido é limitada a 6%-12%). É aplicado principalmente para mescla com o Polietileno de baixa densidade (PEBD) na produção de filmes para embalagens, cobertura na agricultura e sacolas em geral. Já no Processo Otey (1975) agrega-se o amido pré-gelatinizado ao polímero, formando uma blenda polimérica verdadeira, com características intermediárias às dos polímeros originais, porém melhores que as obtidas no processo anterior. A quantidade de amido adicionada na mistura pode alcançar proporções de até 50%. As aplicações do produto são semelhantes às do processo anterior (Souza e Lopes, 1993). Por sua disponibilidade e custo, o amido de milho é a matéria-prima mais empregada para esse fim; porém o arroz, a batata, a mandioca, entre outros, também servem como fontes de amido.

A estrutura química do amido (Figura 3) se apresenta favorável a diversas modificações, tanto química quanto físicas. Entretanto a competitividade econômica e a as propriedades mecânicas, quando comparadas aos polímeros convencionais, deixam a desejar. Incrementos tecnológicos, redução de custos e

legislações que tornem obrigatório o uso de formulações biodegradáveis deverão certamente, favorecer seu consumo. O grão de amido é uma mistura de dois polissacarídeos: amilose e amilopectina.

Quimicamente, pode-se afirmar que o amido é um polímero formado pela reação de condensação de moléculas de α -glicose com eliminação de água.

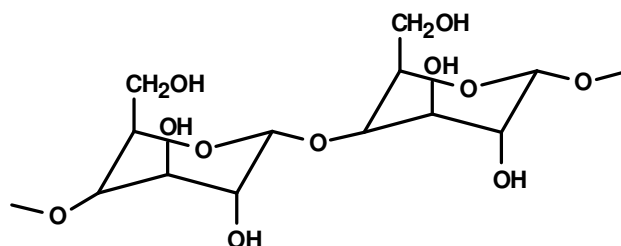


Figura 3 – Estrutura geral do amido

Além de todas as características já citadas, o uso do amido é favorecido pela sua alta pureza, baixo e estável valor comercial, produção constante e de fácil aquisição devido a sua distribuição mundial (Jansson & Thuvander, 2004).

O alto custo dos polímeros sintéticos biodegradáveis pode ser reduzido significativamente com a adição de polímeros naturais. Cerca de 50% de um poliéster sintético, a um custo de \$ 4,00/Kg, pode ser substituído por polímeros naturais como o amido, por aproximadamente \$ 1,50/Kg (NOLAN - ITU, 2002).

2.4 - Fibras Naturais

O interesse pelo uso de fibras vegetais como material de reforço em plásticos tem aumentado nas últimas décadas, devido ao seu baixo custo e por ser matéria-prima proveniente de recursos renováveis. O Brasil tem um grande potencial para produzir e comercializar diferentes fibras, pois muitas destas como as de coco, abacaxi e banana normalmente correspondem a resíduos agrícolas. A utilização destas fibras em produtos de maior valor agregado proporcionaria possibilidades de obtenção de recursos a populações de regiões carentes (norte e nordeste do Brasil), onde normalmente são plantadas.

O reforço de polímeros usando fibras é comum na produção e no processamento de materiais poliméricos, por melhorar propriedades mecânicas. Pesquisas com polímeros de matrizes termorrígida e termoplástica reforçados com

fibras vegetais, como sisal, juta, coco, bagaço de cana-de-açúcar e banana tem aumentado nas últimas décadas. Isto tem sido impulsionado pelo alto desempenho dos produtos obtidos com relação às propriedades mecânicas, facilidade de processamento, diminuição de custo e baixa densidade. O constante aumento no estudo de compósitos com polímeros termoplásticos se deve à possibilidade de obtenção de materiais homogêneos com boas propriedades mecânicas.

O grande consumo de coco verde no Brasil gera um descarte de grandes quantidades de casca deste material. O coco verde possui de 3-4 cm de espessura de material fibroso, que quando submetido à secagem pode resultar em fibras de comprimentos variados. Estas por sua vez podem agir como reforço em compósitos de matrizes de termoplásticos. Sendo uma fibra natural, a fibra de coco verde tem vantagens sobre os materiais inorgânicos como baixa densidade, baixa abrasividade para moldes, equipamentos de mistura e baixo custo, além de ser uma matéria prima renovável. Portanto, compósitos reforçados com fibras secas de coco verde têm sido estudados como uma alternativa para a utilização do resíduo, originando um material com bom potencial de desempenho mecânico e reológico (Ishizaki, 2005) e os grupos hidroxila das fibras naturais podem minimizar o problema de incompatibilidade e melhorar as propriedades do compósito (Cantero, 2003).

2.5 - Polímeros Biodegradáveis

Nas indústrias, os polímeros ou copolímeros podem ser misturados, obtendo-se blendas poliméricas. Quando miscíveis, as propriedades das blendas derivam das propriedades dos polímeros individuais, embora uma ação sinérgica pode vir a ocorrer. De acordo com a aplicação, podem-se preparar diferentes blendas, de distintas composições, resultando em polímeros com diferentes propriedades físico-químicas. Sistemas poliméricos de multicomponentes podem ser divididos em mistura de polímeros (Blendas), copolímeros ou compósitos. A mistura de polímeros ambientalmente degradáveis (EcoBlendas) são sistemas em que os polímeros são misturados mecanicamente, sem interações químicas efetivas, como ocorre com copolímeros.

Alguns autores definem polímeros compatíveis como sendo aqueles que não exibem uma significativa separação de fases quando misturados, formando blends.

Dados estatísticos de 1997 apontam que cerca de 52 milhões de toneladas de polímeros foram produzidas e descartadas no meio ambiente. Muitos destes polímeros podem levar décadas para serem degradados, indicando a necessidade de um aumento nas medidas de controle, reciclagem e biodegradabilidade (Martins et al., 1997).

A grande maioria do lixo orgânico e de materiais potencialmente recicláveis no Brasil é encaminhada para aterros sanitários, sendo reciclado apenas 11% do total gerado de resíduos. Dentre todos os resíduos passíveis de reciclagem o que realmente se recicla é: 80% das latas de alumínio dispostas, 34% dos vidros, 33% do papel, 20% do aço e 12% dos plásticos (Apud: Silva, G.A., 2002).

O objetivo da comunidade europeia em relação aos plásticos residuais foi a incineração de cerca de 50% a 65% em peso em 2001 (Amass et al., 1998). O Japão já realiza a incineração de cerca de 70% do seu lixo residual, para a geração de vapor, água quente ou eletricidade. O processo de incineração do lixo brasileiro ainda é incipiente, ao contrário do que é observado nos países da Europa, EUA e Japão (Silva, G.A., 2002).

Os EUA produzem cerca de 16,3 milhões de toneladas por ano de polímeros de origem petroquímica, sendo que 63500 toneladas desse total destinam-se à produção de filmes de polietileno para coberturas na agricultura. Tais números mostram apenas uma pequena parte do problema, mas são suficientes para despertar a preocupação dos ambientalistas, setores governamentais, cientistas e outros grupos da sociedade (Souza e Lopes, 1993).

A concepção de polímeros biodegradáveis como uma solução para o descarte de lixo no ambiente não é nova. Um marco no estudo de biodegradabilidade de embalagens plásticas foi a pesquisa realizada por Potts e colaboradores, na década de 70, e sua pesquisa demonstrou a biodegradabilidade da poli(caprolactona) (PCL) e também verificou que o PCL era miscível ou parcialmente miscível com uma variedade de polímeros (Buchanan et al., 1995).

2.6 - Blendas Poliméricas Biodegradáveis

O estudo e a obtenção de blendas poliméricas é uma saída para a modificação das propriedades de materiais poliméricos. As blendas de polímeros miscíveis são materiais que podem apresentar propriedades mecânicas melhores que o de cada um dos polímeros componentes isolados. Entretanto, as blendas com muito baixa miscibilidade apresentam separação de fases, e neste caso, as suas propriedades vão depender das propriedades de cada fase.

O grau e o tipo de interação entre dois polímeros são os principais fatores que determinam a morfologia resultante em uma blenda. A morfologia de sistemas binários, completamente imiscíveis, pode resultar em um sistema de duas fases, onde uma delas estará dispersa na outra, denominada matriz. Uma outra possibilidade morfológica consiste em uma rede co-contínua e interpenetrante, formada por ambos os polímeros. Já as blendas originadas a partir de polímeros imiscíveis apresentam separação de fases sendo suas propriedades mecânicas dependentes da morfologia das fases.

A primeira geração de blendas foi desenvolvida nos anos 50 para melhorar propriedades de impacto. Introduzidos no início dos anos 60, os polímeros de engenharia tornaram-se disponíveis como resinas básicas para o desenvolvimento de blendas. Esta segunda geração de blendas oferecia uma melhora na resistência a temperaturas elevadas quando comparadas com a primeira geração.

O fator que determina se uma blenda polimérica específica é apropriada para uma dada aplicação é o perfil de necessidade. A necessidade e a especificação de um material são geralmente determinadas por normas padrões (ex: ASTM, DIN, ABNT) dentro de um segmento industrial. Estas normas padrões são controladas por requisitos obtidos por ensaios ou medições padronizadas e variam em diferentes países (Bastioli, 1998).

Blendas com amido e PCL são bem documentadas na literatura, mas a sua produção comercial não é muito popular devido ao alto custo de produção e variação das propriedades físicas. Bastioli (1995) relata o aumento da biodegradabilidade do PCL na presença de amido pelo aumento da área de superfície no ataque microbiano.

MATER-BI, marca registrada da NOVAMONT ITÁLIA e Bioplast, fabricado pela Biotec na Alemanha, são exemplos de sucesso no mercado internacional como representantes dos produtos compostáveis e comercialmente viáveis (Averous et al., 2000). Estas blendas de PCL alifático compatibilizado com amido são muito usadas como filmes finos para embalagens e sacolas. O filme é caracterizado por apresentar boas propriedades mecânicas, baixa sensibilidade a água, biodegradabilidade e compostabilidade em diferentes aterros (Franco et al., 2004).

A principal limitação das blendas de PCL e amido são a fraca adesão e a baixa compatibilidade do produto final, devido às propriedades hidrofóbico-hidrofílicas bastante distintas entre os dois componentes, o que acarreta comprometimento das propriedades mecânicas (Singh et al., 2003). Desta forma, a introdução de outros componentes a esta blenda pode melhorar a interface PCL/amido. De acordo com Wu (2003), a inserção de amido termoplástico entre as cadeias de PCL interfere na sua regularidade; conseqüentemente, a cristalinidade do sistema é reduzida devido à dificuldade dos segmentos de PCL se reorganizarem para formar regiões cristalinas na presença do polímero natural.

Outras formulações de blendas como etileno/ácido acrílico (EAA) e amido são viáveis comercialmente, porém vale ressaltar que a blenda etileno/ácido acrílico é efetivamente compatibilizada com o amido, mas somente altas concentrações de etileno promovem a compatibilização. Entretanto quanto mais alta a concentração do etileno/ácido acrílico mais baixa será a biodegradabilidade (Shujun et al, 2005).

O tempo de biodegradação de blendas poliméricas a base de amido tem sido muito estudado. Bastioli (1998) relata a biodegradação da blenda amido/polietileno vinil álcool por aterro sanitário que em 24 dias perdeu 40% em massa, já o filme patenteado como Mater-Bi (classe Z) com espessura de 1 mm é biodegradado após 45 dias em condições de compostagem e em 1 mês em condições aeróbias. O filme Mater-Bi ZI01U alcança 90% de biodegradação em 55 dias quando está em aterros sanitários.

Mariani e colaboradores (2007) estudaram a biodegradação de filmes de poli(e-caprolactona)/amido adipatado modificado em solo agrícola por 90 dias, tendo obtido em média 72 % de perda de massa.

Pranamuda e colaboradores (1996) avaliaram a biodegradação de materiais compostos de PCL (50%) e amido (50%), tanto de milho quanto de mandioca, e verificaram que o amido de milho é mais rapidamente degradado em solo; num período de 3 meses só restou de 10% à 30% da formulação inicial. Este resultado foi possível devido a grande concentração de microrganismos presente no solo, com presenças identificadas de fungos filamentosos e bactérias.

As principais áreas de aplicação para blendas poliméricas são: os mercados automotivos, seguidos da indústria de embalagem, eletro-eletrônicos e eletrodomésticos. Os segmentos industriais de menor aplicação são: o mercado de construção civil e a indústria aeroespacial.

2.7 - Compósitos Poliméricos

A História, desde a antiguidade, relata o uso de fibras como partículas de reforço de materiais, podendo este tipo de material ser classificado, atualmente, como compósitos (Yu et al., 2006).

Vários tipos de classificação são disponíveis para compósitos. Um desses tipos de classificação define compósitos em termos da morfologia de seus agentes de reforço: compósitos particulados, com fibras e laminados.

Compósitos poliméricos também podem ser definidos como sendo a combinação de dois ou mais materiais que tendem a permanecer com suas características intrínsecas quando em sistema bifásico, definindo-se a fase contínua como matriz (polímero) e a fase dispersa como carga, porém estes elementos são combinados em uma estrutura para obter vantagens e melhorias que nenhum dos componentes poderia fornecer isoladamente. As cargas podem estar na forma de partículas, ou mesmo de fibras, e podem se apresentar na forma sólida, orgânica ou inorgânica, de origem natural ou sintética. São utilizadas principalmente para diminuir os custos comerciais ou modificar as propriedades mecânicas (Rabello, 2000).

O objetivo principal em se produzirem compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único dispositivo com propriedades superiores às dos componentes unitários. Dessa forma, compósitos com

finalidades ópticas, estruturais, elétricas, químicas e outras são facilmente encontrados em modernos dispositivos e sistemas.

A adição de bio-fibras (fibras naturais) na matriz de polímeros biodegradáveis, a fim de obter biocompósitos, é similar ao conhecido processo de adicionar fibra sintética como reforço aos polímeros (Franco et al., 2004).

O emprego da fibra de coco para a obtenção de compósitos biodegradáveis se apresenta como alternativa viável economicamente, além do apelo comercial e ecológico que este material possui, principalmente no Brasil. A fibra de coco pode baratear a produção de futuros compósitos como esta formulação apresentada neste trabalho, porém há a necessidade de melhorar as características mecânicas do material a fim de diminuir a fragilidade e a característica quebradiça do mesmo, como já citado no trabalho de Almeida (2005).

2.8 - Plastificantes

Plastificante pode ser definido como uma substância química que reduz a dureza de uma resina termoplástica amorfa no estado vítreo. O princípio fundamental de ação de um plastificante é o de interagir com as cadeias do polímero, no nível molecular, para acelerar a resposta viscoelástica do mesmo. Com isso, a mobilidade molecular da cadeia do polímero aumenta, diminuindo sua temperatura de transição vítrea (T_g).

Segundo Camargo (2003), as condições requeridas de um plastificante para uma formulação polimérica são:

- a) Ser compatível com o polímero, em escala molecular;
- b) Ter uma temperatura de transição vítrea (T_g) suficientemente baixa, de forma a diminuir a T_g do polímero;

Se o polímero a ser plastificado é semicristalino, um plastificante poderia diminuir a temperatura de fusão e também reduzir o grau de cristalinidade na maioria dos casos. O plastificante forma uma mistura compatível com o polímero na fase amorfa e uma pequena quantidade vai para a fase cristalina. Assim, duas fases do sistema são obtidas depois da adição de um aditivo compatível, uma fase sendo composto do polímero puro cristalino e a outra sendo uma mistura amorfa

compatível. A eficiência de um plastificante pode ser avaliada através de vários parâmetros semi-empíricos como razão de diluição, viscosidade na solução de diluição do polímero no plastificante, depressão na temperatura de transição vítrea, viscosidade de fusão do polímero no plastificante, propriedades elétricas ou mecânicas, o tamanho molecular ou forma do próprio plastificante (Billmeyer, 1994). O uso de plastificantes pode aumentar a concentração de polímero em uma dada formulação, evitando a separação de fases, como no caso da blenda borracha natural/amido e glicerol como plastificante; neste mesmo estudo, demonstrou-se que o glicerol promoveu a plastificação do amido e também melhorou a interface borracha e amido (Yu et al., 2006).

Quando se trabalha com blendas ou compósitos biodegradáveis, a utilização de plastificantes estruturalmente biodegradáveis faz-se desejada, visto a necessidade de evitar a contaminação do meio ambiente, ou mesmo a importância em se evitar toxicidade de uma dos componentes (Rahman et al., 2004). Para isto, plastificantes como a água, o glicerol e outros provenientes de óleos naturais são ideais para as formulações biodegradáveis. Neste trabalho, o plastificante utilizado foi um produto de cadeia com 18 carbonos, obtido a partir de óleo de soja (Mariani et al., 2007). O plastificante Edenol 3203, um alquil epóxi éster, de cadeia carbônica C18, mostrou boa compatibilidade com amido adipatado, em função de sua natureza apolar. Assim, o Edenol 3203 é uma opção bastante viável em blendas com este tipo de amido, sendo uma alternativa aos plastificantes polares amplamente usados na plastificação de amido e amido modificado.

2.9 - Caracterização de Polímeros

Os métodos utilizados para caracterizar as blendas devem refletir as propriedades de cada componente.

Um dos métodos utilizados para estudar a morfologia dos polímeros é a microscopia, tanto ótica quanto eletrônica, como a de varredura, a de transmissão e a de força atômica. Tem crescido o interesse pelo estudo das propriedades superficiais de blendas e compósitos principalmente devido às aplicações especiais dos novos materiais. Em muitos casos, não somente a natureza química

dos componentes é importante para as propriedades físicas, mas também a distribuição dos mesmos na superfície dos filmes (Almeida, 2005).

Esta análise pode ser feita por técnicas de microscopia, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia de Força Atômica (AFM). A MEV é geralmente utilizada para análise de topografia da amostra. Sua principal característica reside no fato de que a imagem é formada ponto a ponto, através da varredura da superfície da amostra pelo feixe de elétrons incidente.

A AFM permite a análise de superfícies, com a vantagem de não ser necessário qualquer tratamento prévio da amostra a ser analisada, possibilitando a observação de superfícies não condutoras em condições ambientais. Na AFM uma sonda extremamente fina (~10nm de diâmetro na extremidade da sonda), montada sobre a extremidade livre de uma alavanca, varre a superfície da amostra. Quando a sonda se aproxima da superfície, a força de interação (Van der Waals) entre a sonda e a amostra faz a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície da amostra. Para gerar as imagens de topografia, determina-se a intensidade da força que se quer monitorar constantemente sobre a superfície da amostra. O computador, então, ajusta a posição vertical da amostra durante a varredura, através de “scanner” piezelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente estabelecido. Assim, a variação de altura obtida no “scanner” corresponde exatamente à variação topográfica da amostra (Silva, 2002). Sua principal vantagem sobre a microscopia eletrônica de varredura está no fato de não ser necessária qualquer preparação prévia da amostra a ser analisada.

As análises térmicas como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) são de fundamental importância para a análise de propriedades físicas como ponto de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) ou para a previsão do comportamento termodegradativo do material, feito por termogravimetria.

A Análise Termogravimétrica (TGA) é utilizada para medir variações de massa de uma amostra, a qual pode resultar de uma transformação física (evaporação, condensação, sublimação) ou química (decomposição, oxidação) em função da temperatura ou do tempo. A degradação térmica consiste na ruptura de ligações químicas causada puramente pelo efeito de temperatura, em ausência de oxigênio, e ocorre quando a energia térmica adicionada ao sistema é superior à

energia das ligações intramoleculares. Portanto, a estabilidade térmica depende da natureza dos grupos químicos presentes no polímero. A degradação térmica raramente ocorre durante o uso de produtos poliméricos, mas é de grande importância durante o seu processamento, uma vez que inicia a termo-oxidação. Esta consiste na oxidação da cadeia polimérica pela atuação do oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciada por processos térmicos. Na maioria dos polímeros a oxidação ocorre por meio de radicais livres, sendo um processo de auto-oxidação. Uma característica importante da oxidação, porém, é a presença de íons metálicos que podem catalisar a decomposição do polímero (Rabello, 2000).

As áreas de aplicação, da TGA, incluem a análise de pureza de um material, teores de umidade, de voláteis e de resíduos, da decomposição de blendas, da eficiência de retardantes de chama e de antioxidantes (Nascimento, 2001).

Outra técnica utilizada para a caracterização de polímeros é espectroscopia. A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, e esta radiação interage por três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento da radiação. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares e compreende duas técnicas: absorção no infravermelho e espalhamento Raman (Kawano, 2004). Dentro da faixa que compreende a espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, está a região do infravermelho próximo (NIR). A região espectral do NIR encontra-se inserida no segmento do espectro eletromagnético entre 780 e 2500 nm ($4000-14300\text{ cm}^{-1}$). As bandas de absorção nesta região são sobretons ou combinações de bandas de vibração de estiramento fundamental, que ocorrem na região de $3000\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$, apresentando bandas correspondentes a modos vibracionais envolvendo ligações químicas como C-H, O-H e N-H (Osborne, 1999).

Esta técnica de NIR tem sido aplicada na indústria no controle de qualidade e em desenvolvimento de processos por ser uma técnica rápida, por utilizar pequena quantidade de amostra, não ser destrutiva e não exigir preparo da mesma (Hammond, 1997; Fadim et al., 2005). A espectroscopia de infravermelho próximo tem sido utilizada no estudo de caracterização de grupos químicos de polímeros (Fertig et al., 2004; Sato et al., 2003).

Devido à complexidade da interpretação dos espectros de NIR, esta é usada em associação com a técnica quimiométrica que basicamente desenvolvem modelos matemáticos a partir desses sinais instrumentais. A ferramenta quimiométrica utilizada para classificar é a Análise de Componentes Principais (do inglês Principal Component Analysis - PCA) tem por objetivo transformar dados complexos de informações mais importantes e relevantes em dados mais fáceis de visualizar, possibilitando a classificação e o reconhecimento de padrões (Otto, 1999; Chalmers & Everall, 1999).

2.10 - Processos de Biodegradação

A biodegradação refere-se à degradação e assimilação dos materiais poliméricos por organismos vivos, principalmente fungos e bactérias. A degradação microbiológica geralmente é facilitada pela hidrólise e oxidação do polímero devido à sua exposição ambiental.

Os termos biodegradação e compostagem são bem comuns, porém são freqüentemente confundidos. Na biodegradação, as enzimas da biosfera essencialmente atuam em uma parte ou em uma etapa durante a clivagem de uma ligação química do material. Neste processo, o material não necessariamente será totalmente degradado. De fato, degradação ocorrerá somente quando as condições ambientais forem favoráveis, além disso, nem sempre o material biodegradável será degradado em um curto espaço de tempo (Singh et al., 2003).

Já a compostagem consiste em um conjunto de técnicas aplicadas para controlar a decomposição de materiais orgânicos, com a finalidade de obter, no menor tempo possível, um material estável, rico em húmus e nutrientes minerais; com atributos físicos, químicos e biológicos superiores (sob o aspecto agrônômico) àqueles encontrados nas matérias primas (Fernandes, 2000).

A biodegradação é, em essência, um processo biológico que se fundamenta na utilização de compostos tóxicos ao seres humanos e de interesse como substrato para o crescimento e manutenção de microrganismos, sendo por esta razão aplicados na remoção de carga orgânica. Dependendo da natureza do aceptor de elétrons, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbicos ou anaeróbicos. Nos aeróbicos, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o aceptor de

elétrons é o oxigênio molecular. Nos anaeróbicos, que degradam a CO_2 e CH_4 , o oxigênio molecular está ausente, sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex NO_3^- ; SO_4^{2-} e CO_2) (Freire et al., 2000).

Em geral, o processo de biodegradação pode ser definido como: “fragmentação com perdas das propriedades mecânicas, ou modificações químicas pela ação de microrganismos”. Assim sendo, a biodegradação pode ser dividida em duas etapas principais, a fragmentação e a mineralização.

O processo de fragmentação inicia-se com a formação de colônias de microrganismos na superfície do polímero. A decomposição das macromoléculas em cadeias menores ocorre pela liberação de enzimas extracelulares, que reconhecem o substrato através de um sítio ativo específico, gerando oligômeros com peso molecular inferior a 10.000 Daltons. Esta etapa pode ser precedida de erosão da superfície do material.

Na etapa de mineralização, esses oligômeros, formados são transportados para o interior das células microbianas onde são bioassimilados. O processo de mineralização se completa pela produção de gases (CO_2 , CH_4), água, sais minerais e biomassa (derivados recentes de organismos vivos).

Processos de degradação físicos e químicos podem preceder a biodegradação, no caso de polímeros inertes ao ataque microbiano. Neste caso, para que o carbono destes se torne disponível, promove-se inicialmente sua fragmentação por reações abióticas; como fotodegradação por luz natural, a oxidação por aditivos químicos, a degradação térmica e a degradação mecânica (Scott, 1995).

Para que a biodegradação seja completa, os organismos devem possuir via metabólica apropriada para o polímero específico, permitindo assim uma perfeita interação enzima-substrato. O ambiente onde ocorrerá o processo deve ser propício para o desenvolvimento de microrganismos, onde temperatura, umidade, pH e O_2 são fatores importantes. A estrutura do polímero também pode influenciar no grau e na velocidade da biodegradação, dependendo de características como: ligações químicas hidrolisáveis, grau e tipo de ramificação, grau de polimerização, caráter hidrofílico - hidrofóbico, distribuição do peso molecular, cristalinidade, e outros aspectos da morfologia (Huang, 1989).

Ainda, no contexto de sistemas biológicos, é imprescindível mencionar os processos enzimáticos. Trata-se de uma das mais recentes tecnologias desenvolvidas no tocante ao tratamento biológico de efluentes. Muitos esforços têm sido feitos para avaliar as possibilidades oferecidas pelas enzimas em biotecnologia e aplicações ambientais (Durán et al., 2002). O uso efetivo das enzimas pode ser dificultado por algumas propriedades peculiares das proteínas enzimáticas, tais como alta sensibilidade e agentes desnaturantes, diminuição de atividade ou efeitos tóxicos. Alguns desses fatores podem ser removidos pelo uso de enzimas imobilizadas. Este caminho tem provado ser mais vantajoso para catálise enzimática do que seu uso como enzima livre (Cordi et al., 2007).

O processo de biodegradação pode ocorrer em ambientes aquáticos ou terrestres, mas o processo em solo é muito estudado devido ao descontrole das condições dos meios aquáticos. Em todos estes ambientes, através de diferentes microrganismos, como as bactérias e os fungos, a biodegradação pode ser realizada na presença ou na ausência de oxigênio, processos conhecidos como aeróbio e anaeróbio, respectivamente.

Polímeros são degradados em solo por uma vasta gama de microrganismos avaliados pelo método de “*plate count*” (contagem por plaqueamento), sendo este método eficiente na avaliação populacional de organismos do ambiente degradadores de polímeros (Nishida & Tokiwa, 1993).

O principal mecanismo de biodegradação de poliésteres, como o do PCL, é por hidrólise, geralmente, catalisada por enzimas depolimerases ou lipases (Grima et al., 2002). No caso do amido, a biodegradação ocorre por quebra da cadeia catalisada por enzima amiloglucosidase (Chandra & Rusty, 1998).

Na biodegradação de blendas de PCL/amido, o amido é primeiramente consumido pela microbiota do sistema que induz a porosidade na extensão do material, com eventual perda de massa da matriz de PCL (Bastioli, 1995).

Segundo Singh e colaboradores (2003), o amido é mais rapidamente degradado e isto é visto pelas porções de PCL na extração com clorofórmio (inércia química). O consumo do amido aumenta o acesso às cadeias de PCL, isso também aumenta o consumo do mesmo, tendo a espessura do material sido reduzida em 40%, após 250 dias e em condições de compostagem.

As degradações hidrolíticas ocorrem com a mobilidade das cadeias entre 35°C e 40°C, junto com a ativação dos microrganismos termofílicos encontrados na compostagem em solo (Singh et al., 2003).

Quando as cadeias de PCL estão presas à superfície do amido por ligações éster covalentes, elas podem cristalinizar diretamente na vizinhança dos grãos, limitando a difusão das cadeias externas do material e restringindo a penetração dos microrganismos. O mecanismo de degradação de PCL é relativo, pois podem ocorrer por hidrólise de exo-enzimas catalíticas de ligações ésteres ou por processo de oxidação com a bioassimilação de pequenos fragmentos. As cadeias curtas são então facilmente bioassimiladas, e por isso há aumento da erosão da superfície com o decréscimo da espessura e da viscosidade do material. (Singh et al., 2003). O peso molecular afeta determinantemente a biodegradação do polímero; isto é, a biodegradação é favorecida pelo baixo peso molecular, outro fator é a temperatura de fusão (T_m), sendo que quanto mais alto o ponto de fusão, mais baixa será a taxa de biodegradação.

Testes de biodegradação realizados em laboratórios apresentam a vantagem de serem reprodutíveis quando realizados em condições controladas, com menor demanda de tempo e facilidade de trabalho por ser em pequena escala. Porém, os testes realizados em campo e em maior escala estão sujeitos a condições ambientais variáveis e também desfavoráveis, na maioria das vezes não são reprodutíveis (Lemes, 2005).

2.11 - SISTEMAS BIOLÓGICOS E DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Os tratamentos de resíduos sólidos e líquidos baseados em processos biológicos são os mais utilizados atualmente, uma vez que podem ser aplicados à maioria dos resíduos gerados, sejam eles de origem domésticas ou industriais, permitindo o tratamento de grandes volumes de resíduos líquidos ou sólidos, transformando compostos tóxicos em CO_2 e H_2O (ou CH_4 e CO_2) com custos relativamente baixos. A principal aplicação deste tipo de processo está orientada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos, medidos como demanda química de oxigênio (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO) (Freire et al., 2000).

O tratamento biológico aeróbio é uma reprodução do mecanismo de biodegradação que ocorre naturalmente nos rios, conhecido como autodepuração. Este processo se realiza através da estabilização biológica (biodegradação) da matéria orgânica. Em condições aeróbias, o mecanismo envolvido na biodegradação (processada por bactérias) é a respiração celular que promove a oxidação de compostos orgânicos com quebra de moléculas complexas, transformando-as em moléculas mais simples e mais estáveis. Neste caso, o oxigênio é o principal aceptor de elétrons, gerados a partir da degradação destes compostos. Além disso, durante o metabolismo respiratório ocorre à liberação de energia necessária para o crescimento e manutenção das células bacterianas (Vazollér et al., 1991).

Neste trabalho foram avaliados dois sistemas para biodegradação dos filmes de PCL, PCL/amido e dos Compósitos de PCL/amido/fibra de coco. Todos os sistemas utilizados foram realizados em meio líquido, pois permitia maior controle das condições do meio, como temperatura, pH e estado da amostra. Os experimentos com fungos e bactérias são importantes, pois sendo os microrganismos originários de solo, demonstram a sua capacidade em degradar as formulações apreendidas quando do descarte neste ambiente.

2.11.1 - Biodegradação por Bactérias

O mecanismo envolvido na biodegradação processada por bactérias é a respiração celular, que promove a oxidação de compostos orgânicos com quebra de moléculas complexas, transformando-as em moléculas mais simples e mais estáveis (Assalin, 2005).

Muitos trabalhos têm sido apresentados na literatura abordando a biodegradação de biomateriais por microrganismos, inclusive por bactérias. Em condições ambientais adequadas, as bactérias produzem enzimas (lipases, glucoamilases, amilases, celulasas) que são capazes de romper as ligações químicas de polímeros (Ishiaku, 2002).

As bactérias têm maior chance de colonização e biodegradação de materiais porque são capazes de agir em ambientes aeróbios e anaeróbios, além de abrangerem uma larga escala de adaptação à temperatura. A ação degradativa

das bactérias é resultado da produção enzimática e da quebra dos substratos na busca por nutrientes. No solo, as bactérias são importantes agentes de degradação, particularmente na degradação de material celulósico, madeira, tecido (Griffin, 1980).

Trabalho realizado por Kay e colaboradores (1991) mostra que eles isolaram e identificaram 16 cepas bacterianas durante a degradação de poliuretanas, e em 1999 Howard e colaboradores isolaram as cepas de *Comamonas acidovorans*, *Pseudomonas chlororaphis* e *P. fluorescens* na degradação do mesmo material. Outros autores citam o isolamento das mesmas bactérias em processos de biodegradação de poliuretanas, como única fonte de carbono e nitrogênio (Akutsu et al., 1998; Nakajima-Kambe et al., 1995).

2.11.2 - Biodegradação por Fungos

Do ponto de vista biotecnológico, os fungos são microrganismos extremamente atraentes. Várias razões podem ser apontadas como justificativas para esta afirmação; dentre elas, o fato destes organismos possuírem um metabolismo bastante dinâmico e rápido, sendo grandes produtores de metabólitos secundários de interesse industrial. São heterotróficos (ser vivo que não possui a capacidade de produzir seu alimento a partir da fixação de dióxido de carbono e por isso se alimenta a partir de outros compostos inorgânicos ou orgânicos), o que permite o seu cultivo em laboratório com muita facilidade, a baixos custos e sem grandes equipamentos.

Os fungos são tipicamente eucariontes (organismos com núcleo celular rodeado por uma membrana) e o fato de se reproduzirem através de esporos, produzidos por meiose (processo de divisão celular através do qual uma célula tem seu número de cromossomos reduzido para metade) e gerando indivíduos haplóides (células que contêm metade do número de cromossomos), permite que geneticistas tenham uma oportunidade direta e rápida de análise, particularmente com relação ao mapeamento genético e isolamento de mutantes. Além disso, são bons degradadores de substratos refratários como celulose, lignina, queratina, quitina e outros, em função da sua capacidade de penetrar em substratos sólidos, graças à produção de enzimas extracelulares que degradam tais substratos. Muitas destas enzimas são por si só, de grande interesse industrial (Boominathan

e Reddy, 1990). Os fungos apresentam também versatilidade com relação aos substratos a serem degradados, podendo ser utilizados nas mais diversas áreas de biorremediação, pela capacidade de degradarem hidrocarbonetos aromáticos, compostos bifenílicos, policlorados, produtos originados em indústrias têxteis, papel e celulose, outros (Aust, 1990; Reddy, 1995).

Os fungos *Fusarium oxysporium* e *Fusarium moniliforme* são organismos produtores de enzimas depolimerases que rompem ligações de poliésteres (Kim e Rhee, 2003). Estes fungos são originariamente fitopatogênicos (parasitas de plantas), sendo o gênero *F. moniliforme* o principal patógeno associado a sementes de milho (*Zea mays*) no Brasil (Sartori et al., 2004). O potencial do gênero *Fusarium* em degradar formulações poliméricas é bem conhecido na literatura. Segundo Mariani e colaboradores (2007), na degradação de blenda de PCL/amido degradado em solo, foram encontrados os gêneros *Fusarium*, *Trichoderma*, *Penicillium*, *Rhizopus*.

Gattin e colaboradores (2002) identificaram *Aspergillus fumigatus* e *Penicillium brevicompactum*, durante a incubação da blenda amido/PLA em ambiente de compostagem; porém, somente o gênero *Aspergillus* foi capaz de degradar o amido. Ambos os gêneros *Penicillium*, *Aspergillus* e *Rhizopus* produzem lipase, enzima capaz de degradar o PCL. Já o gênero fungo *Fusarium moniliforme*, segundo Oda (1997) produz cutinase, capaz de hidrolisar PCL.

Tokiwa e Suzuki (1977) discutiram a hidrólise do PCL e a sua biodegradação por fungos, e demonstraram que este poliéster sintético pode ser degradado enzimaticamente. Ohkawa e colaboradores (2004) utilizaram cepas de fungos filamentosos, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium caseicolum*, *P. citrinium*, *Mucor* sp., *Rhizopus* sp., *Curvularia* e *Cladoporium*, na biodegradação de PCL com nano fibras de diversos diâmetros por 30 dias. Observaram que os materiais com o menor diâmetro de fibra foram degradados mais rapidamente e os fungos degradadores mais eficientes foram o *Rhizopus* (31%), *Mucor* (24%) e o *Cladosporium* (16%).

Outro aspecto a ser considerado quando da utilização de fungos, são os pigmentos característicos que são produzidos por uma grande variedade de organismos e podem interferir na biodegradação dos polímeros em estudo. Além dos pigmentos aurofusarina (amarelo-alaranjado), rubrofusarin de *Fusarium*

culmorum; aurantina (amarelo) e oosporina (púrpura-escura com cloreto férrico) de *Chysonilia sitophila*, há também muitas micotoxinas que são pigmentadas como as naftoquinonas de *Penicillium* e *Aspegillus*. Pigmentos vermelhos de *Nonascus* e pigmentos amarelos são eficientemente produzidos por várias linhagens comercialmente importantes (Shin, 1999; Durán et al., 2004).

Fusarium oxysporum, isolado de raízes de árvores cítricas, produz antraquinonas; entretanto, muitas antraquinonas e naftoquinonas foram isoladas de *Dermocybe cardinalis* e de *Cortinarius sinapicolor*, e caracterizadas. Naftoquinonas são amplamente distribuídas na natureza e têm sido encontradas também em fungos *Actinomicetos*. Excelentes revisões dos metabólitos naftoquinônicos de fungos foram publicadas e o conhecimento da formação dos pigmentos vem principalmente do gênero *Fusarium* (Espósito & Azevedo, 2004).

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais

Para obter a blenda biodegradável foram utilizados Poli(caprolactona) (PCL) P-787 (Union Carbide do Brasil), Amido de Milho Modificado SNOW-FLAKE® 064051 (Corn Products, Brasil) e o plastificante Edenol® 3203 (Cognis do Brasil), sendo este produto patenteado no INPI com o registro 780119053 pela COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. Na obtenção do compósito foram utilizados os mesmos materiais descritos para as blendas, com o acréscimo do pó da fibra de coco (Agrofor, Brasil).

3.2- Processamento dos filmes e dos Compósitos.

O preparo das blendas PCL/Amido foi realizado no Laboratório de Processamento da Cognis do Brasil, conforme Almeida (2005). PCL, amido e edenol foram utilizados na proporção 50:35:15, respectivamente.

A composição PCL/amido/edenol foi misturada mecanicamente, para se obter uma mistura homogênea com incorporação do plastificante, e levada à extrusão (extrusora Haake mono-rosca, com 60 mm de diâmetro de rosca; velocidade de rotação de 20 rpm; zonas de aquecimento = 90, 80, 70 e 60°C). A massa obtida após extrusão foi transformada em filmes finos ($\approx 0,20$ mm de espessura) por calandragem a 55°C, 5 rpm, distância de 0,3 mm entre os cilindros e período de 8 minutos de calandragem.

Os filmes de PCL (67,5pp%) com plastificante edenol (32,5pp%) foram preparados a 30°C em mixer a 400 rpm até completa homogeneização, seguido de extrusão e calandragem. Os filmes dos compósitos de PCL/amido/fibra de coco seguiram o mesmo procedimento.

O amido de milho adipatado foi colocado em um mixer a 100°C por 10 min sob agitação de 200 rpm com o plastificante EDENOL 3203® até 400 rpm por 5 minutos e após a mistura os filmes foram obtidos por “casting” conforme metodologia proposta por Jansson e Thuvander (2004).

Os filmes de PCL e PCL/amido com espessura média de 0,2 mm e área de 2 x 6 cm foram utilizados nos testes de biodegradação, já os filmes dos compósitos de PCL/amido/fibra de coco apresentaram espessura média de 0,9 mm.

Todos os filmes estudados neste trabalho apresentam edanol como plastificante.

3.3- Caracterização dos filmes e dos compósitos.

3.3.1- Perda de Massa

A perda de massa durante o processo de biodegradação foi avaliada pelo cálculo da porcentagem de massa perdida (Franco, 2004), seguindo a equação 1:

$$\text{Perda de Massa (\%)} = \frac{M_o - M_f \cdot 100}{M_o}$$

Onde, Mo = massa inicial; Mf = massa final.

3.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do filme de PCL, da blenda e dos compósitos foi avaliada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Jeol - JSM-6360LV, operando a 20 keV com detector de elétrons secundários e retroespalhados. As amostras foram secas sob vácuo dinâmico, metalizadas com uma fina camada (14nm) de ouro/paládio por recobrimento (evaporação do metal e deposição de uma fina camada sobre a amostra), utilizando-se um metalizador BAL-TEC.

3.3.3 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

As microscopias de força atômica foram realizadas em um microscópio SPM-9600 Shimadzu (Kyoto, Japan) e as imagens foram obtidas utilizando o modo dinâmico. Foi utilizado cantilever comercial de silicone, e a frequência de ressonância da ponta foi de 210–230 khz.

3.3.4 - Análise Termogravimétrica (TGA)

No estudo de TGA foi utilizado um Thermogravimetric Analyser TGA 2050, da TA Instruments, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, uma faixa de temperatura de 30 a 900°C, sob nitrogênio a um fluxo de 20 mL/min. Para as amostra do filme de PCL e da blenda de PCL/amido foram utilizadas massas de 7±1 mg e para a amostra de amido foi de 4 mg. A massa dos compósitos de

PCL/amido/fibra de coco variou de 4,5 à 12,4 mg. A massa das amostras biodegradadas variou de 4 a 10 mg.

3.3.5 - Espectrofotometria no infravermelho próximo (NIR)

Os espectros de NIR foram obtidos em um equipamento Cary 5G, em uma região espectral de 800 a 2400 nm, com resolução 4 nm. Para o espectro de referência foi utilizado politetrafluoretileno (PTFE).

3.3.6 - Análise dos Componentes Principais (PCA)

Na análise de PCA, a variação espectral de cada amostra foi calculada utilizando-se 3 replicatas. Os resultados foram pré-tratados com correção de espalhamento multiplicativo (MSC), para correção de linha de base e ruído. As classificações foram feitas por Análise dos Componentes Principais utilizando o programa PLS-Toolbox versão 3.5, para uso em Matlab 6.5 da Eigenvector Research Inc. Todos os programas foram rodados em um microcomputador IBM-compatível com Intel Pentium 4 CPU 3.00 GHz e 256 Mbytes RAM.

3.4 - Estudos de biodegradação

Todos os sistemas biológicos utilizados, descritos a seguir, para o estudo de biodegradação dos filmes, foram realizados em duplicata, e a biodegradabilidade foi determinada com base na perda de massa das amostras. Tanto para a biodegradação utilizando bactérias quanto fungos, foram utilizados meios líquidos e os sistemas foram caracterizados como aeróbios.

Previamente aos testes, as amostras foram secas em dessecador por 24 h e pesadas após massa constante; a seguir, foram então lavadas com álcool 70% e secas em câmara de fluxo laminar. Ao término dos testes, os filmes foram retirados e lavados delicadamente com água destilada, para remoção da biomassa aderida, secos em dessecador por 24 h com vácuo ou até massa constante. Para uma análise visual de biodegradação do material, os mesmos foram fotografados por uma câmera digital SONY®.

3.4.2 - Biodegradação por Bactérias extraídas de Solo

O teste de biodegradação, realizado com bactérias, foi feito em meio líquido. As bactérias foram extraídas de solo utilizado para cultivo de citrus e cedidas pela Terra do Paraíso® (Holambra). O substrato utilizado para o cultivo de citrus é obtido pela compostagem da casca de pinus e pode ser aplicado para cultivo de mudas ou germinação de sementes (Lemes, 2005).

O teste foi realizado segundo Hong e Yu (2003), no qual 0,5 kg de solo foi encharcado com 1 L água de torneira por 1 h, após este período a suspensão foi filtrada para a remoção de partículas. O resultante da filtração foi incubado em condições aeróbias por 24 h, 30 °C, em 40% em volume em meio de cultura (1 gL⁻¹ de glicose, 1 gL⁻¹ de peptona e 1 gL⁻¹ de extrato de levedura).

Após 24 h, uma alíquota de suspensão bacteriana foi filtrada em membrana Millipore 0,22 µm, seca a 80 °C e pesada para determinar a concentração de massa bacteriana seca em suspensão. A massa obtida foi de 1,15 mg. L⁻¹. Para o teste de biodegradação, foi preparado 1 L de solução mineral (Hong & Yu, 2003), que foi colocado em erlenmeyers de 150 mL de solução mineral para cada 1 mL de suspensão bacteriana extraída do solo de citrus. Os frascos foram incubados a 30 °C sob agitação de 120 rpm, por 100 dias. Cada frasco recebeu uma amostra do filme de PCL e da blenda PCL/amido, e também foi realizado um controle sem a presença de suspensão bacteriana.

3.4.3 - Biodegradação por Fungos isolados de solo

Os fungos utilizados neste estudo foram *F. oxysporium* 07SD e *F. Moniliforme*, isolados de solo e cedidos pela ESALQ-USP. Os fungos foram mantidos em meio sólido ágar e extrato de malte, e reativados em meio líquido de extrato de malte após 7 dias, a 28 °C.

O inóculo foi preparado com 50 mL de meio líquido de extrato de malte em 100 mL de meio mineral segundo Kim e Rhee (2003) (diluição 1:3), sob agitação de 120 rpm à 28 °C por 60 dias. Os filmes foram pesados e inseridos em duplicata nos respectivos erlenmeyers contendo um círculo de 1 cm de diâmetro da massa fúngica. Após 30 dias, foi adicionado mais 50 mL do meio, devido ao excessivo crescimento da massa fúngica.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Perda de Massa e Análise Visual dos Filmes

Em todas as análises realizadas neste trabalho, não serão apresentados os dados de biodegradação do filme de amido com edenol obtido por “casting”, pois nos dois sistemas biológicos estudados, o filme foi biodegradado em até 15 dias, não sendo possível realizar nenhuma análise. Para a mesma amostra foi realizado um controle, sem o inóculo de microrganismos. Nos controles realizados, os filmes de amido com edenol perderam em média 10% em massa, o que significa que as amostras colocadas com os microrganismos foram totalmente biodegradadas nos sistemas porpostos.

4.1.1 - Perda de Massa e Análise Visual para Biodegradação por Bactéria.

Na figura 4, são apresentados os resultados percentuais obtidos para perda de massa em 100 dias, durante a biodegradação do filme de PCL e da blenda PCL/amido, por bactérias extraídas de solo de citrus. Neste sistema biológico foram estudados somente o filme PCL e a blenda PCL/amido.

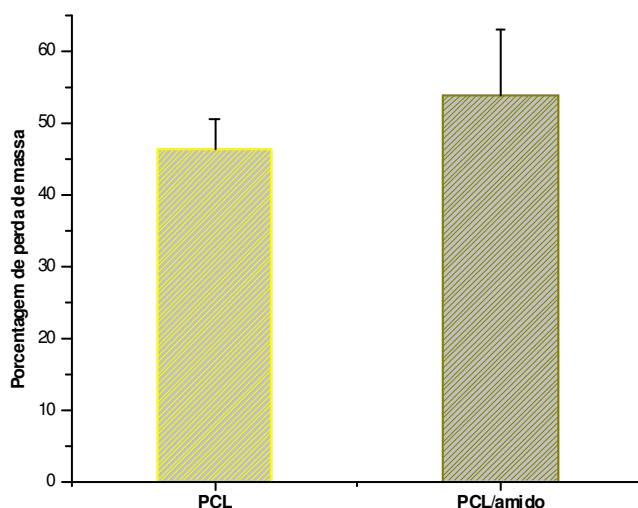


Figura 4. Porcentagem de perda de massa para o filme de PCL e da blenda PCL/Amido tratados com bactérias extraídas de solo de citrus em 100 dias.

O processo de biodegradação por bactérias apresentou resultados interessantes e distintos dos outros sistemas biológicos empregados, pois a porcentagem de perda de massa entre o filme de PCL (47%) e a blenda (54%) foi

bem próxima, além de apresentar a melhor taxa de biodegradação para o filme de PCL.

Na Figura 5, é apresentada a análise visual deste processo de biodegradação por bactérias extraídas de solo de citrus. Este resultado é interessante, pois a amostra é atacada no local de formação das colônias bacterianas, indicando um consumo não preferencial dos componentes do material. Colônias de bactérias se formaram sobre a blenda e ali permaneceram até o final do estudo quando ocorreu a perfuração da amostra (Figura 5b), indicando um ataque enzimático local.

O filme de PCL apresentou diminuição na espessura, a qual foi menor na região central (Figura 5d).

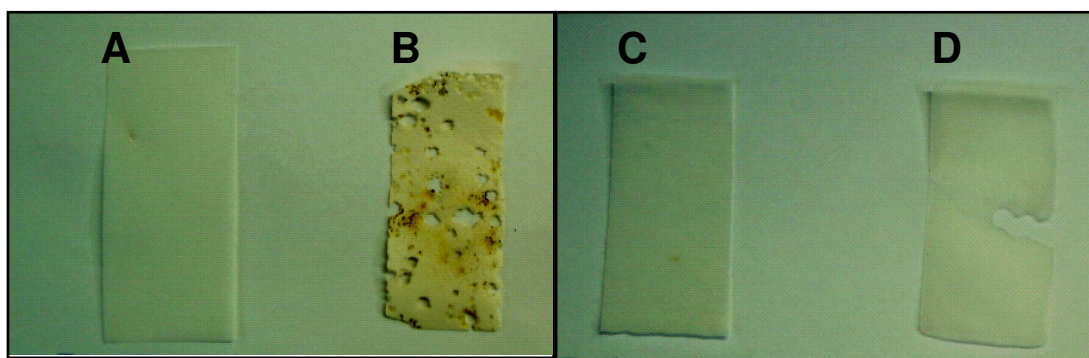


Figura 5. Análise visual das amostras em 100 dias de estudo: blenda PCL/amido não degradada (A), blenda PCL/amido biodegradada por bactérias (B), PCL não degradado (C), PCL biodegradado por bactérias (D).

Segundo Yu e colaboradores (2006), o amido é primeiramente geleificado com a presença do edenol usando extrusora. A geleificação do amido ocorre pela destruição ou diminuição das ligações de hidrogênio nos grãos e assim ocorre a diminuição da cristalinidade, facilitando desta forma a biodegradação.

4. 1. 2 - Perda de Massa e Análise Visual para Biodegradação por Fungos.

Na figura 6, são apresentados os resultados obtidos para perda de massa em porcentagem para a blenda, filme de PCL e compósitos (5, 10 e 15% de fibra de coco) biodegradados por 60 dias, pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum*.

A taxa de biodegradação para o PCL, independente do fungo utilizado é muito baixa para o período de 60 dias, não superando os 5% de perda de massa. O fungo *F. moniliforme* reduziu a massa da blenda PCL/amido em 22,5% no mesmo período em que a espécie *F. oxysporum* reduziu em 10% para o mesmo material.

De acordo com os resultados obtidos por Pranamuda (1996), a presença do amido no filme de PCL aumenta a taxa de biodegradação da blenda PCL/amido, principalmente pelo fato do amido ser de milho, pois este sempre apresenta melhores resultados em relação aos amidos de outros cereais.

Na Figura 6, observa-se que quanto maior a concentração de fibra de coco nos compósitos, maior é a perda de massa, porém a taxa de biodegradação para os mesmos é inferior ao resultado apresentado pela blenda na Figura 6A (biodegradação por *F. moniliforme*), mostrando um retardamento do processo. Isto pode ser explicado pela especificidade dos fungos em degradar o amido, já que estes organismos são fitopatogênicos de culturas de milho.

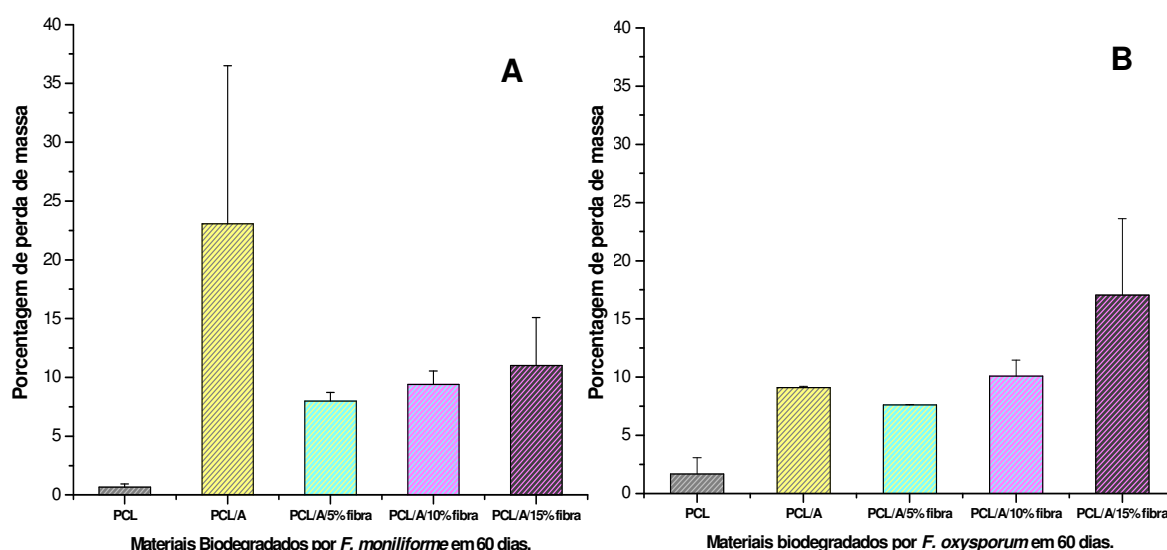


Figura 6. Porcentagem de perda de massa para os materiais biodegradados em 60 dias pelos fungos *F. moniliforme* (A) e *F. oxysporum* (B).

O que é pertinente neste sistema de biodegradação por fungos é a coloração apresentada pelo material logo após 7 dias de incubação em meio líquido. Na Figura 7 são apresentadas as imagens da análise visual das amostras de PCL e da blenda biodegradada por fungos no período de 60 dias. É descrito na

literatura o potencial destes fungos em produzir pigmentos diferentes de acordo com o substrato utilizado, porém, cepas diferentes conferem pigmentação diversificada.

Segundo Singh (2003), a baixa biodegradabilidade de formulações com PCL e amido por fungos ocorre devido à alta concentração de PCL, o que desfavorece a adesão do microrganismo, afetando negativamente a colonização da superfície. Isto explicaria as baixas taxas de biodegradação apresentadas pelos materiais estudados na presença dos fungos.

Segundo Esposito e Azevedo (2004), cepas de *Fusarium moniliforme* podem apresentar coloração vermelha, quando se utiliza serragem como substrato, e os pigmentos envolvidos podem ser fusarubina, javanicina ou solaniol. Para o *Fusarium oxysporum*, estudos mostram que cepas isoladas de variados locais e tendo como substrato a serragem, produzem pigmentos de coloração lilás escuro, podendo ser a estrutura responsável pela coloração a fusarubina, javanicina, nectriafurona ou a bicaverina. Outra cepa de *Fusarium oxysporum* apresenta coloração entre vermelho alaranjado e cor-de-rosa, tendo os mesmos pigmentos acima citados como responsáveis pela coloração. A coloração apresentada pelos polímeros estudados (Figura 7) corrobora os resultados citados pela literatura.

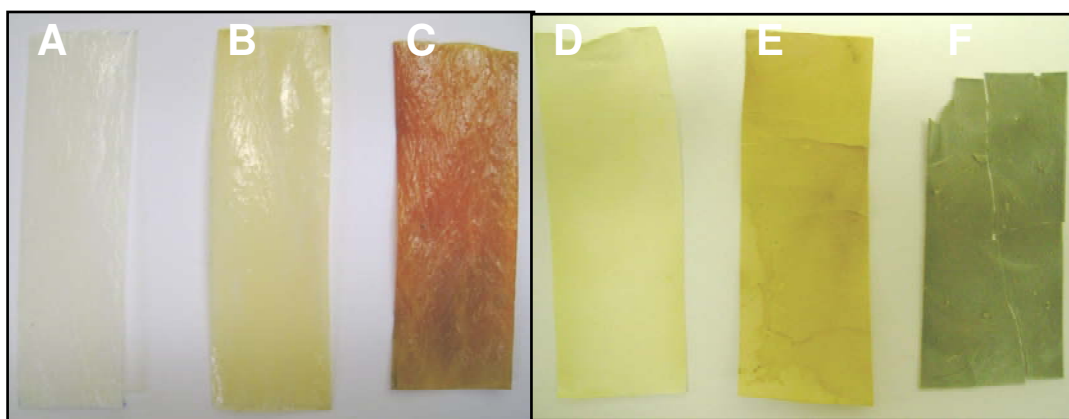


Figura 7. Análise visual das amostras biodegradadas por fungos em 60 dias PCL não degradado (A), PCL degradado por *F. moniliforme* (B), PCL degradado por *F. oxysporum* (C), PCL/amido não degradado (D), PCL/amido degradado por *F. moniliforme* (E), PCL/amido degradada por *F. oxysporum* (F).

A blenda de PCL/amido apresentou fissuras e aspecto quebradiço, apesar da baixa taxa de biodegradação. Vale ressaltar que a coloração dada pelos fungos é diferenciada entre os materiais, tendo principalmente o *F. oxysporum* pigmentado a blenda com um tom acinzentado, enquanto que para o PCL a coloração foi de laranja intenso, quase vermelho.

Na Figura 8, são apresentadas as imagens da análise visual das amostras de compósitos biodegradados por fungos, no período de 60 dias. A taxa de biodegradação destas amostras foi bastante inferior a do outro sistema, não atingindo 18% para a composição de 15% de fibra de coco. Os resultados de perda de massa apresentados na Figura 6 indicam que o aumento da porcentagem de fibra de coco leva a um aumento da perda de massa, facilitando a biodegradabilidade do compósito.

Não foi observada alteração significativa da ação dos fungos por estas duas análises apresentadas. Aparentemente o *F. oxysporum* atuou de maneira mais eficiente no compósito 15%, contrariando as porcentagens de 5% e 10% que se mantiveram semelhantes em relação à perda de massa quando comparadas as duas cepas. O *F. moniliforme* foi mais efetivo na biodegradação da blenda PCL/amido.

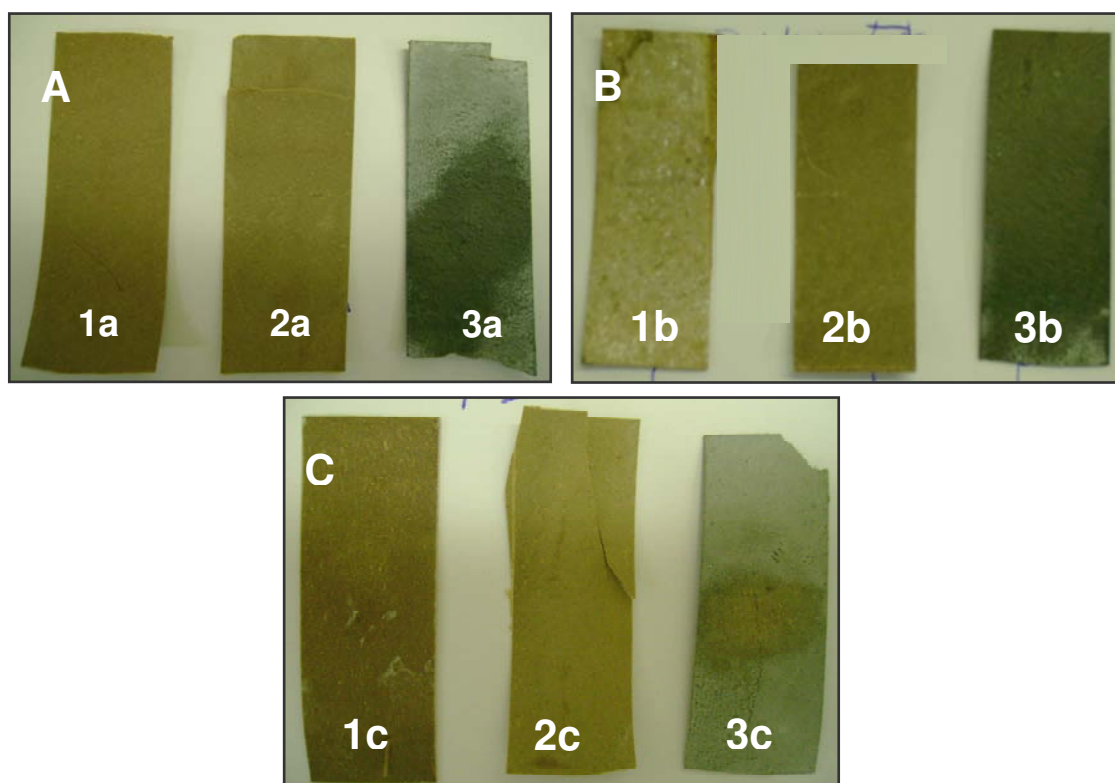


Figura 8. Análise visual das amostras de compósitos de PCL/amido/fibra de coco: Compósito 5% de fibra de coco (A), Compósito 10% de fibra de coco (B) e Compósito 15% de fibra de coco (C); Amostras (1) são os materiais não degradados, amostras (2) são degradados por *F. moniliforme*, amostras (3) são degradada por *F. oxysporum*.

Assim como para a blenda, o *F. oxysporum* conferiu uma coloração acinzentada aos compósitos; entretanto o *F. moniliforme*, que anteriormente, conferiu coloração amarelada as amostras, neste material, apresentou o mesmo tom do pigmento, tornando difícil sua distinção.

4.2 - Avaliação Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia constitui uma ferramenta extremamente útil para a avaliação das mudanças físicas que ocorrem nos materiais expostos à ação dos microrganismos. Abaixo são apresentadas as imagens obtidas dos materiais biodegradados pelos dois sistemas biológicos utilizados: bactérias e fungos.

4.2.1 - Micrografias das amostras de amido (pó) e Filme de amido/edenol

Na figura 9 são apresentadas as micrografias das matérias primas amido de milho modificado em pó (Figura 9a) e do filme amido/edenol obtido pelo método “*casting*” (Figura 9b) antes da biodegradação com os microrganismos. O amido de milho em pó apresenta-se em forma de grãos com diâmetros variando de 7,81 até 16,5 µm como mostra a figura 9a; sendo que Bastioli em 1998 descreve a variação dos diâmetros dos grãos de amido de milho entre 15-100 µm.

Na Figura 9b é possível observar o filme de amido puro com o plastificante edenol obtido por “*casting*”. Este filme apresentou uma superfície bastante quebradiça, o que justifica as pobres propriedades mecânicas relacionadas ao amido puro ou mesmo plastificado.

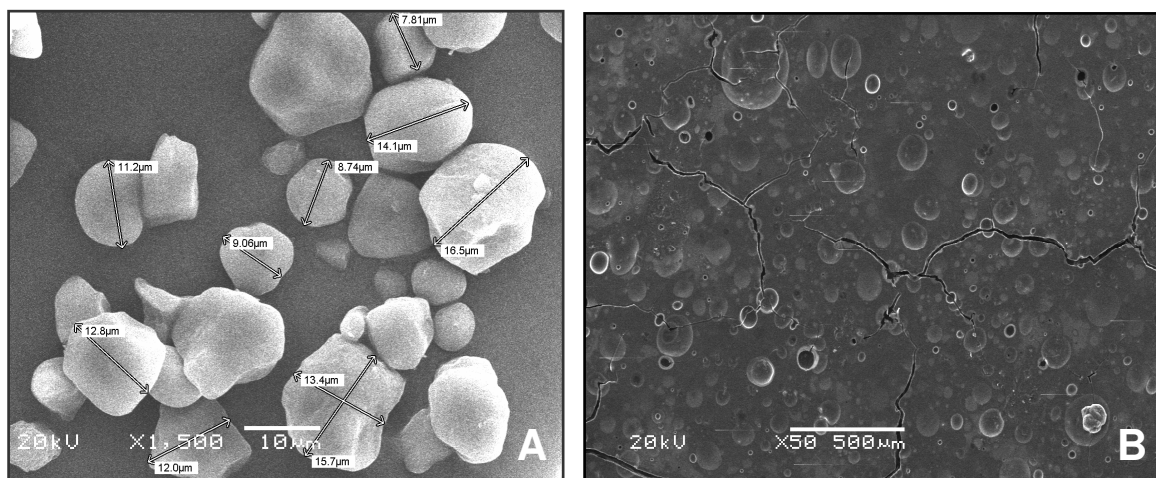


Figura 9. (A) Micrografias dos grãos de amido com os respectivos diâmetros (amplitude 1500x); (B) Filme de amido puro com edenol (amplitude 50x).

4.2.2 - Microscopias das Amostras Biodegradadas por Bactérias extraídas de solo.

Neste sistema de biodegradação, não foram estudados os filmes de compósitos sendo, portanto apresentados apenas os resultados obtidos com os filmes de PCL e da Blenda PCL/amido/(edenol).

Como já apresentado nos resultados de perda de massa e análise visual dos materiais, os resultados com as bactérias extraídas do solo foram significativos, visto ter sido obtido mais de 47% de perda de massa e ser um sistema simples, porém eficaz.

Na figura 10, são apresentadas as micrografias do filme de PCL degradado por 100 dias em meio líquido contendo bactérias presentes em solo de citrus.

Nas Figuras 10a e 10b não vemos alterações discutíveis na superfície do filme de PCL, porém na Figura 10c observam-se depressões superficiais acentuadas, causadas pela formação das colônias bacterianas e liberação local de enzimas que foram capazes de consumir o filme. Contudo é no aumento de 1500x (Figura 10d) em que se observam às fissuras distribuídas de maneira homogênea na superfície da amostra, causadas pela desestruturação das cadeias de PCL com possível diminuição da cristalinidade do filme; e na Figura 10e observam-se cavidades que atravessam a amostra, com redução de 47% de perda de massa.

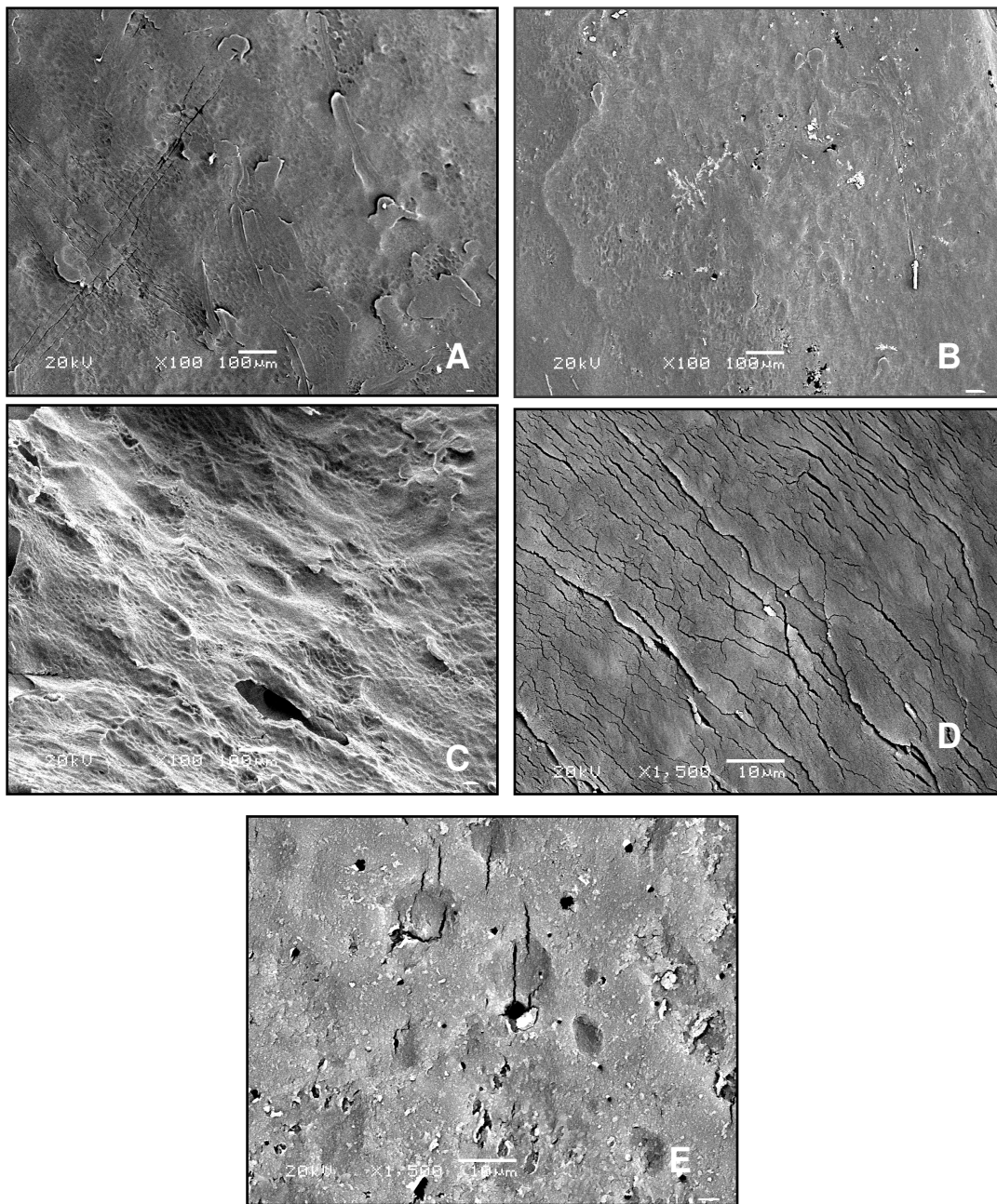


Figura 10. Micrografias do filme de PCL após 100 dias de estudo: (A) PCL não degradado (amplitude 100x), (B) PCL degradado (amplitude 100x), (C) PCL degradado (amplitude 100x, inclinação 65°), (D) PCL degradado (amplitude 1500x), (E) PCL degradado (amplitude 1500x).

Na Figura 11, são apresentadas as micrografias do filme da blenda PCL/amido plastificada com edenol e degradada por 100 dias em meio líquido contendo bactérias presentes em solo de citrus. Na Figura 11a, blenda não biodegradada, observam-se grãos de amido disperso na superfície do filme,

confirmando os resultados já obtidos por Pranamuda (1996), em que o PCL forma a fase contínua (matriz) e o amido se encontra disperso (carga).

A ação das bactérias foi localizada (local de formação das colônias bacterianas), levando a abertura de cavidades locais e profundas (Figura 11b e 11d). A formação das cavidades se deve a ação de enzimas liberadas pela colônia bacteriana e com isso ocorreu exposição dos grãos de amido que se apresentam comprimidos (Figura 11e), com redução de massa em torno de 54%.

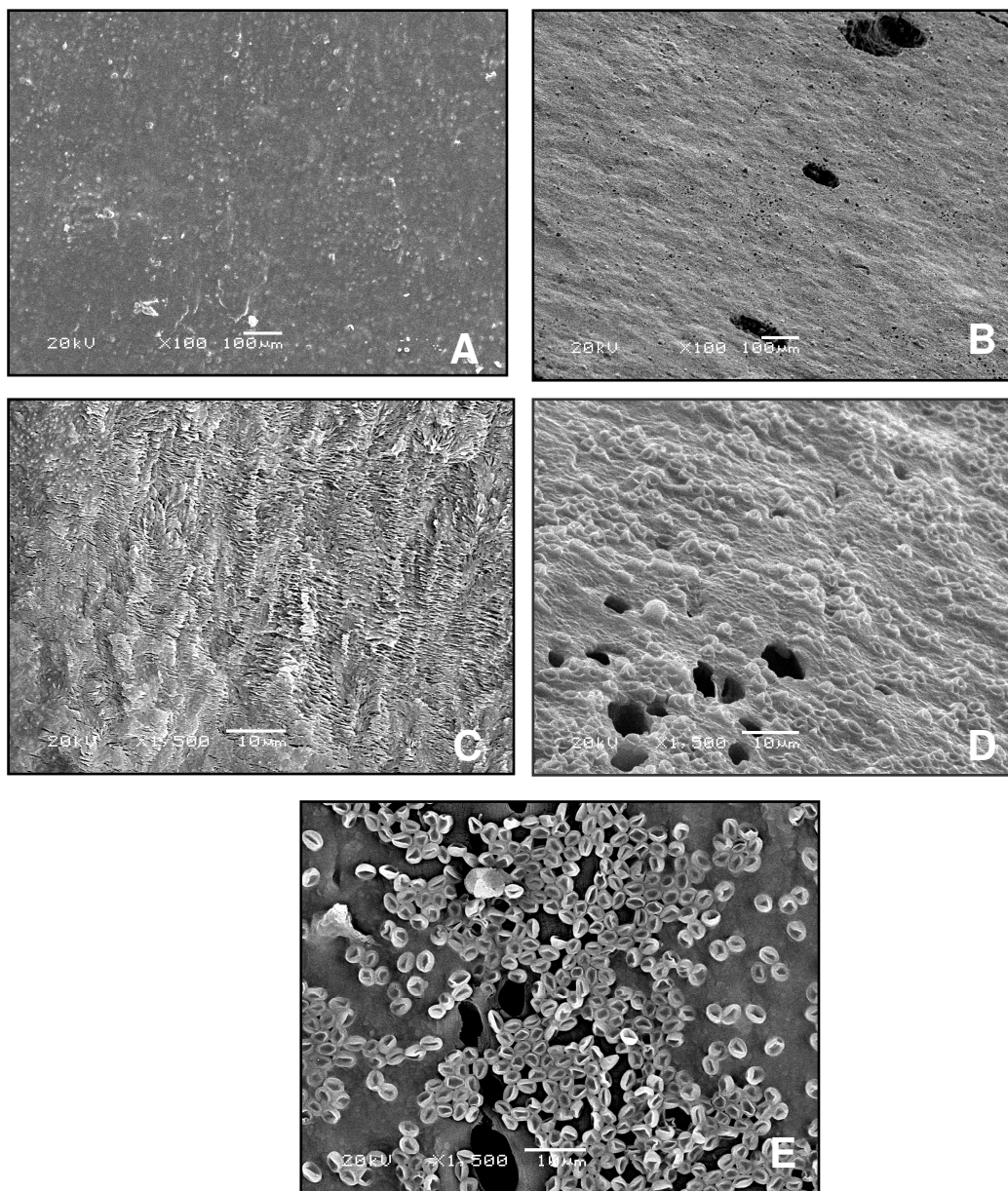


Figura 11. Micrografias da blenda PCL/amido em 100 dias de estudo: (A) Blenda não degradada (amplitude 100x), (B) Blenda degradada (amplitude 100x), (C) Blenda degradada (amplitude 1500x), (D) Blenda degradada (amplitude 1500x, inclinação 65°), (E) Blenda degradada (amplitude 1500x).

A caracterização, por MEV, da superfície dos filmes de PCL/amido plastificada com edenol biodegradados, revelou o ataque microbiano preferencial aos grãos de amido quando comparadas com o filme antes da incubação (Figura 11a), mostrando uma estrutura porosa formada após 100 dias de biodegradação em meio líquido. O ataque das bactérias aos grãos de amido, aumentou a superfície de contato entre a matriz polimérica (PCL) e os microrganismos, favorecendo a migração dos mesmos para a matriz do poliéster.

4.2.3 - Microscopias das Amostras Biodegradadas por Fungos isolados de solo.

Na Figura 12, são apresentadas as micrografias do filme de PCL antes e após a degradação por fungos em 60 dias em meio líquido. Como já apresentado nos resultados de perda de massa, a redução da massa foi inferior a 1% para o *F. moniliforme* e cerca de 3,5 % para o *F. oxysporum*. Não foram observadas alterações na superfície após o ataque pelas cepas fúngicas ao filme de PCL em 60 dias.

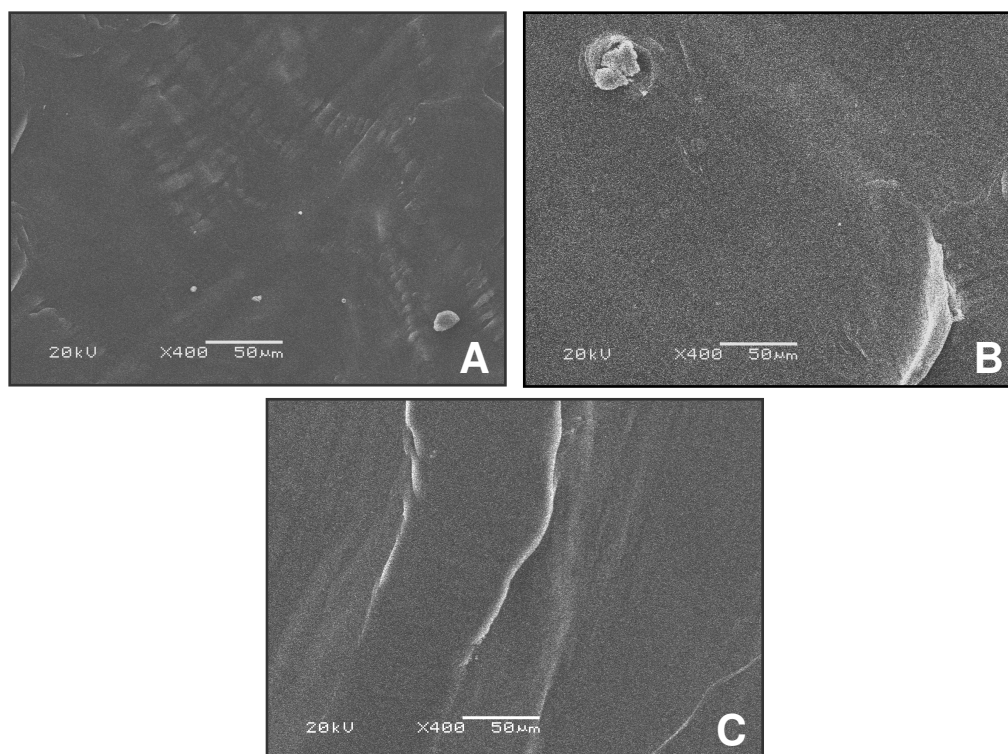


Figura 12. Micrografias do filme de PCL em 60 dias de estudo: (A) PCL não degradado (amplitude 400x), (B) PCL degradado por *F.moniliforme* (amplitude 400x), (C) PCL degradado por *F.oxysporum* (amplitude 400x).

Na Figura 13, são apresentadas as micrografias da blenda de PCL/amido degradada por fungos no período de 60 dias em meio líquido.

No estudo de biodegradação fúngica com a blenda, alterações são observadas na superfície da mesma com ação diversificada dos fungos, atuando o *F.moniliforme* na formação de fissuras no material (Figura 13b), enquanto que a cepa de *F.oxysporum* atuou escamando a superfície e depositando-se sobre a mesma (Figura 13c). O *F.moniliforme* agiu de maneira a elevar a taxa de biodegradação da blenda em 22,5%, enquanto o *F.moniliforme* não ultrapassou os 10% de redução de massa.

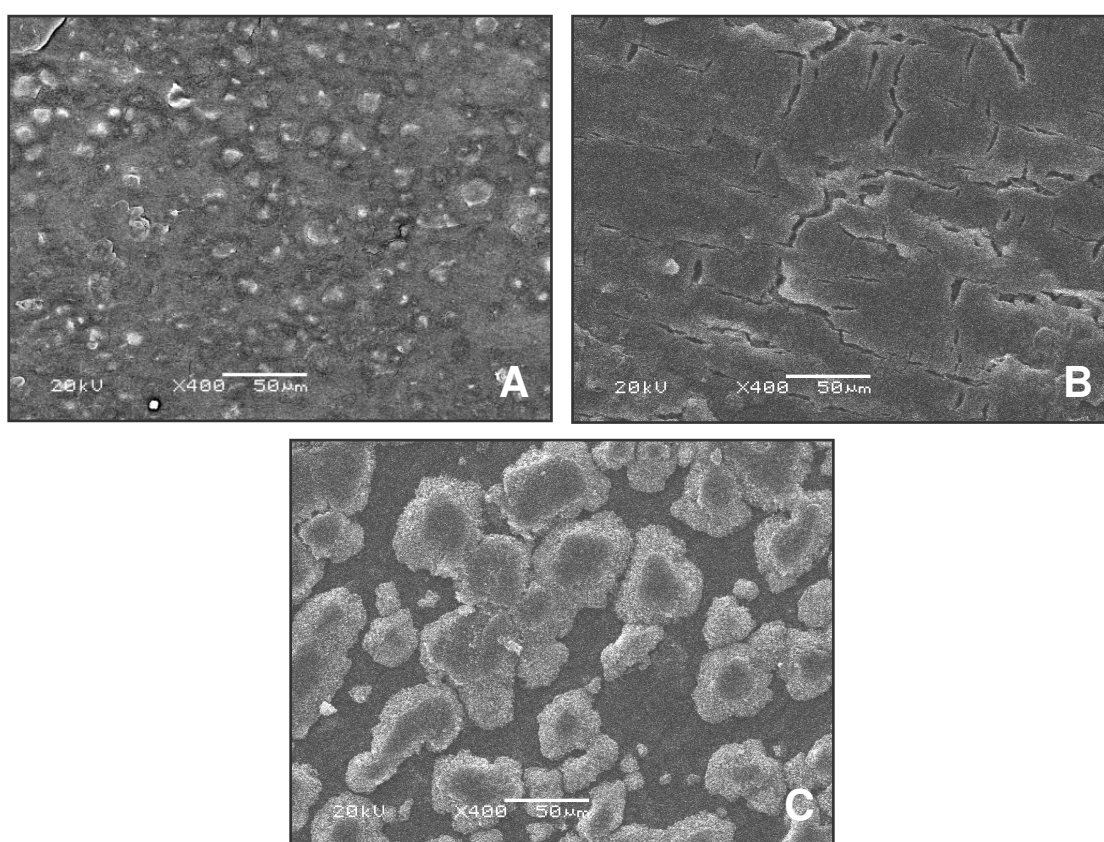


Figura 13. Micrografias da blenda PCL/amido em 60 dias de estudo; (A) Blenda não degradada (amplitude 400x), (B) Blenda degradada por *F.moniliforme* (amplitude 400x), (C) Blenda degradada por *F.oxysporum* (amplitude 400x).

Além da avaliação da biodegradação da blenda por fungos em meio líquido, foi avaliado também a biodegradação, através do mesmo ensaio, para os compósitos com 5%, 10% e 15% de fibra de coco.

Na Figura 14, são apresentadas as micrografias do compósito com 5% de fibra de coco, antes e após a degradação por fungos, no período de 60 dias em meio líquido.

No compósito contendo 5% de fibra de coco, observa-se uma superfície não homogênea para a amostra não degradada e na sequência (Figura 14b) a exposição das fibras é ocasionada após o ataque pelo fungo *F.oxysporum*. Observam-se na mesma figura, hifas do fungo com extensões maiores do que as da fibra de coco. A ação do *F.moniliforme* não chegou a expor as fibras, mas atacou as regiões amorfas da superfície deixando “ilhas” na matriz de PCL.

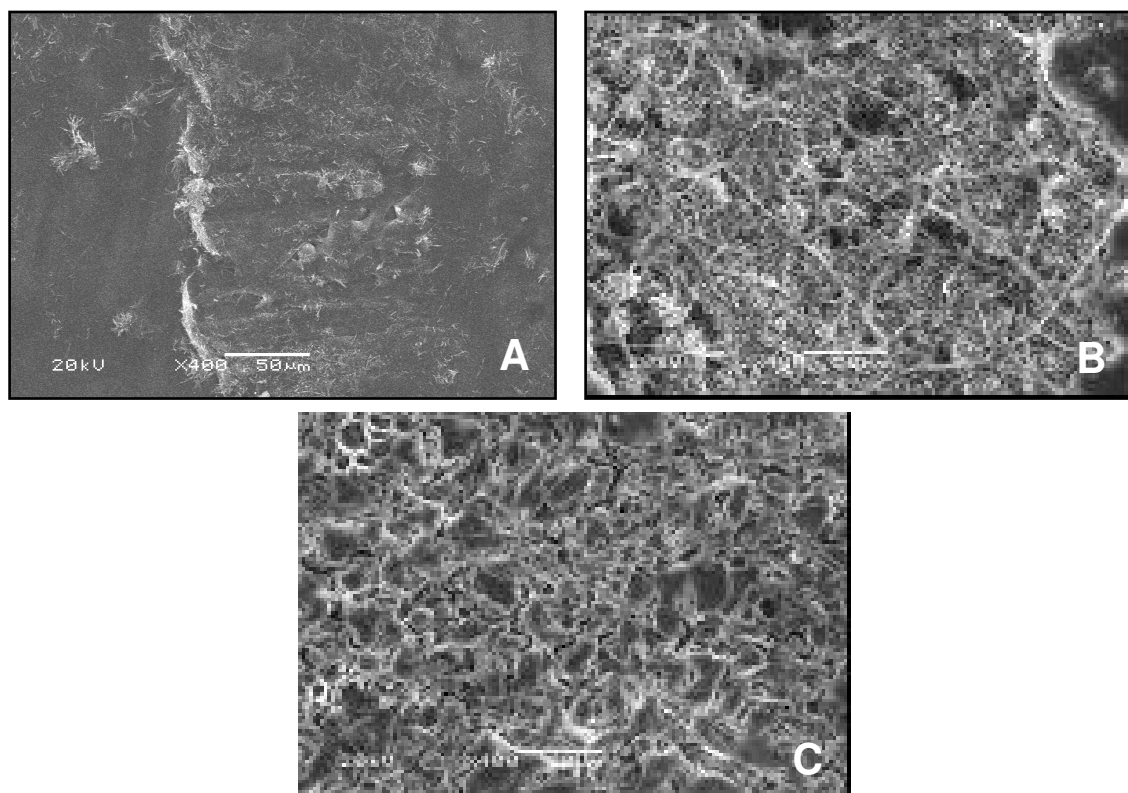


Figura 14. Micrografias do compósito PCL/amido contendo 5% de fibra de coco em 60 dias de estudo; (A) compósito não degradado (amplitude 400x), (B) compósito degradado por *F.oxysporum* (amplitude 400x), (C) compósito degradado por *F.moniliforme* (amplitude 400x).

Na Figura 15 e 16 são apresentadas as microscopias dos compósitos contendo 10% e 15% de fibra, respectivamente.

Na micrografia 15a, não degradada, a superfície não apresenta exposição da fibra de coco, mas é claramente observada a aglomeração dos grãos de amido de milho, indicando novamente a necessidade de melhorias na homogeneização

das formulações. Entretanto, nas amostras biodegradadas observamos resultados similares aos apresentados na Figura 14, com fibra na concentração de 5%. O *F. oxysporum* exibe um ataque por meio das hifas expondo as fibras.

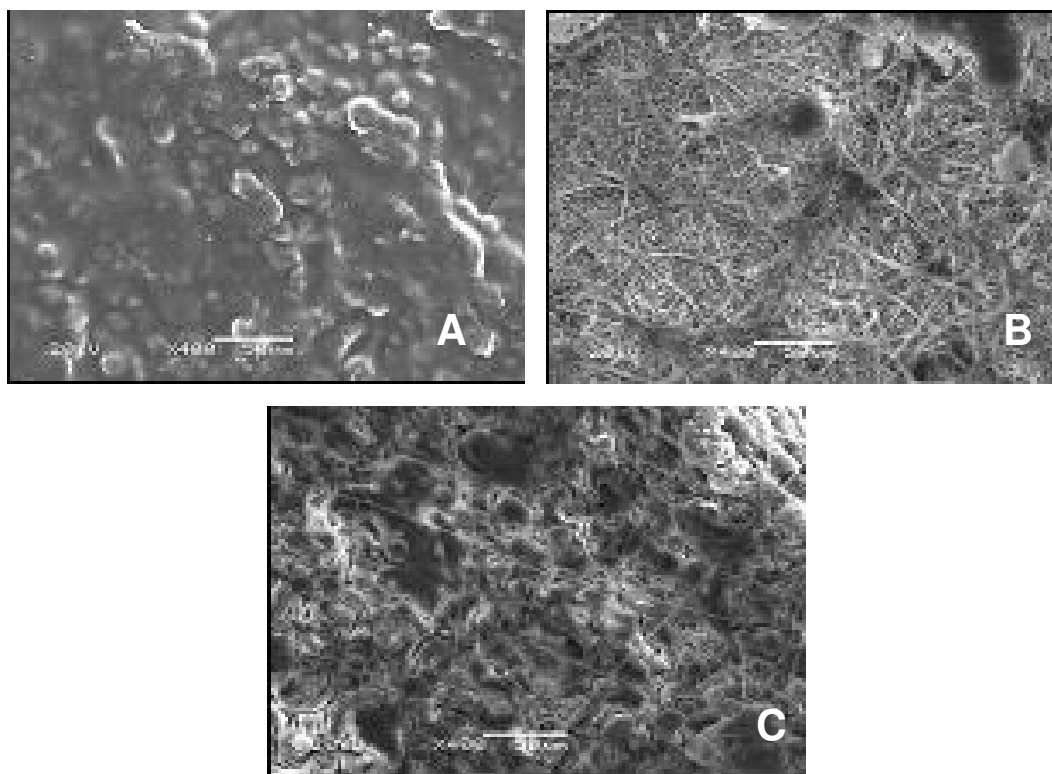


Figura 15. Micrografias do compósito PCL/amido contendo 10% de fibra de coco; (A) compósito não degradado (amplitude 400x), (B) compósito degradado por *F.oxysporum* (amplitude 400x), (C) compósito degradado por *F.moniliforme* (amplitude 400x).

Na Figura 16, observamos as mesmas características já citadas anteriormente. A micrografia do compósito antes da biodegradação (Figura 16a) mostra a heterogeneidade do compósito com 10% de fibra de coco sendo possível verificar aglomerados de grãos de amidos, entretanto, não se observa a presença das fibras na superfície do material. Este resultado demonstra que o processo de obtenção do material ainda precisa ser otimizado para a obtenção de um compósito homogêneo. Na Figura 16b, é visualizada mais claramente a fibra de coco exposta pela biodegradação e na Figura 16c, observam-se cavidades mais profundas na superfície, indicando possivelmente um maior ataque à superfície desta composição e corroborando o resultado de maior perda de massa desta composição do compósito.

Entretanto, nas amostras biodegradadas observamos resultados similares aos apresentados na Figura 15 com fibra na concentração de 5%, isto é, O *F. oxysporum* exibe um ataque por meio das hifas expondo as fibras de coco. O mesmo perfil de biodegradação foi observado para o compósito com 15% de fibra de coco (Figura 16). Estes resultados demonstram que os fungos atuam de maneira diferente na biodegradação dos materiais, independentemente da concentração de fibra de coco dos compósitos.

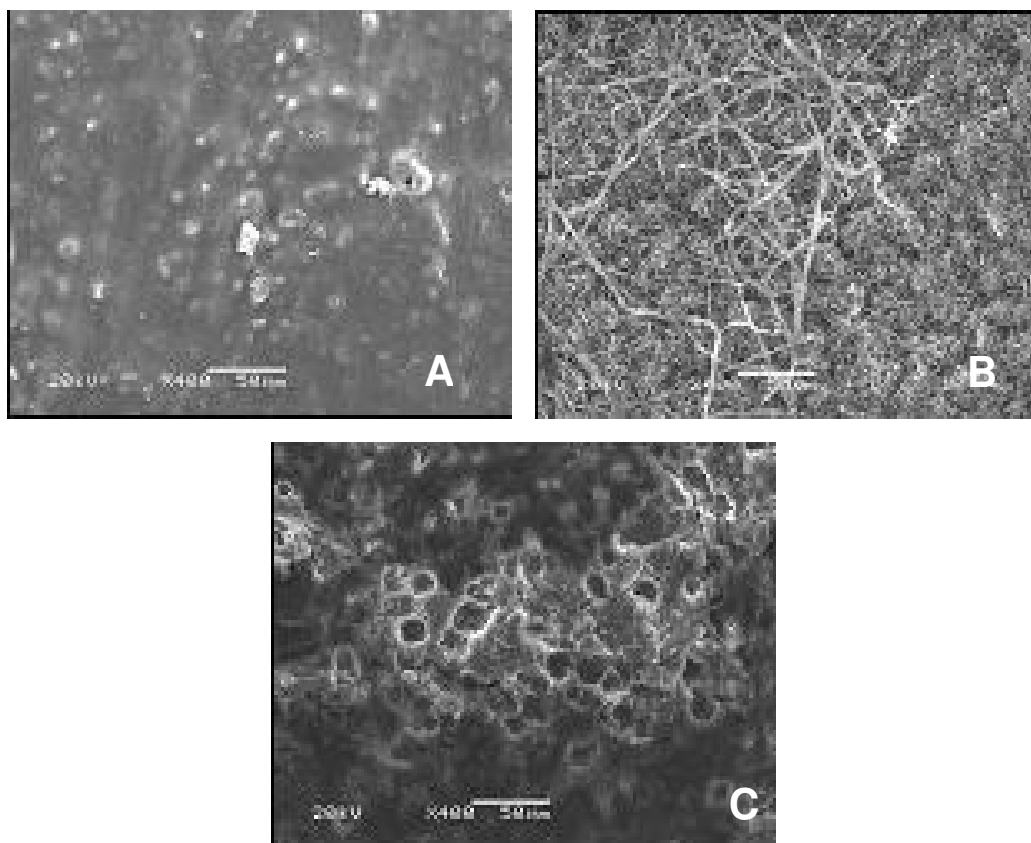


Figura 16. Micrografias do compósito PCL/amido contendo 15% de fibra de coco; (A) compósito não degradado (amplitude 400x), (B) compósito degradado por *F.oxysporum* (amplitude 400x), (C) compósito degradado por *F.moniliforme* (amplitude 400x).

4.3 - Avaliação Morfológica por Microscopia de Força Atômica (AFM)

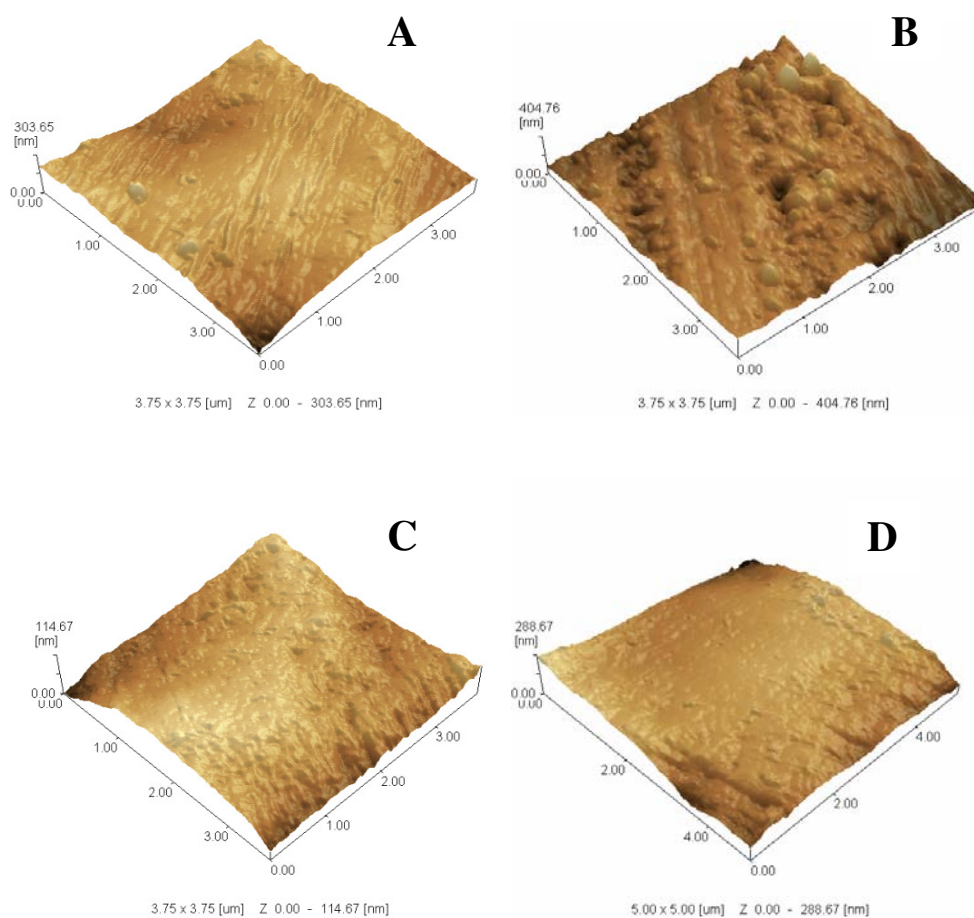
4.3.1 - Micrografias das amostras não biodegradadas

As características da superfície de materiais poliméricos, susceptíveis a biodegradação, são as chaves de interação entre estes e o meio ambiente. Portanto, a avaliação morfológica cuidadosa das mesmas pode auxiliar no desenvolvimento de matérias biodegradáveis. Umas das técnicas muito importantes na caracterização morfológica em escala nanométrica de superfícies

poliméricas e da distribuição de fases em sistemas poliméricos multicomponentes é a Microscopia de Força Atômica.

Os resultados de AFM das amostras sem biodegradação e do último processo são apresentados a seguir, sendo que cada sistema biológico apresenta um tempo determinado de estudo.

A Figura 17 mostra as imagens de força atômica para as amostras não biodegradadas de PCL (Figura 17a), Blenda PCL/amido (Figura 17b), compósito PCL/amido com 5% em fibra (Figura 17c), compósito PCL/amido com 10% em fibra (Figura 17d) e compósito PCL/amido com 15% em fibra (Figura 17e).



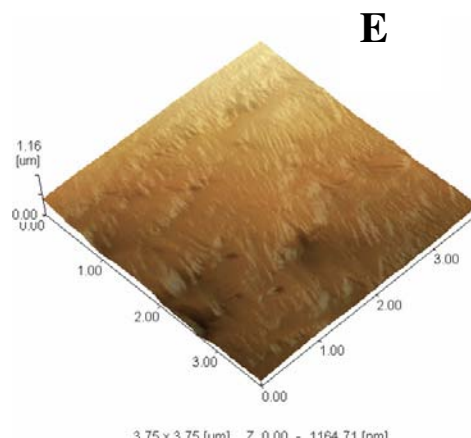


Figura 17. Imagens topográficas tridimensionais do filme de PCL (A) e PCL/amido (B), Compósito com 5% em fibra (C), Compósito com 10% em fibra (D) e compósito com 15% em fibra (E).

Observa-se na Figura 17a, as estrias do filme de PCL após a passagem pela calandra, que ocasiona um direcionamento do filme. No filme de PCL/amido observa-se (Figura 17b) a presença dos grãos de amido nas formas esféricas e dispersas irregularmente pela superfície do filme, o que demonstra a heterogeneidade da blenda. Este resultado indica a importância da AFM em avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas. Nas Figuras 17c-e mostram a morfologia dos compósitos com 5%, 10% e 15% de fibra de coco, respectivamente. Nestas figuras observam-se amostras pouco rugosas, sendo que o compósito contendo 15% de fibra de coco apresentou maior rugosidade devido à maior quantidade de fibras. Além disto, observa-se listras no material referentes à fibra de coco.

4.3.2 - Microscopias das Amostras Biodegradadas por Bactérias.

O processo de biodegradação por bactérias extraídas do solo foi realizado somente para os filmes de PCL e da Blenda PCL/amido plastificado por edenol, no período de 100 dias.

A Figura 18 apresenta as imagens dos filmes de PCL e da blenda antes e após a biodegradação por bactéria. Na figura 18b verifica-se a alteração da morfologia da superfície da amostra em relação à imagem obtida na Figura 18a, indicando biodegradação do material com a presença de desníveis. A amostra da Figura 18b é a que apresentou perda de massa de 47%.

Para o filme da blenda não biodegradado (Figura 18c), observa-se a não homogeneidade da superfície com grãos aparentes de amido, já na Figura 18d nota-se ainda a presença dos grãos de amido e brusca alteração do relevo da amostra, indicando ataque das bactérias e saída dos grãos de amido que permanecem na superfície após o processamento do filme, o que resultou em 54% de perda de massa.

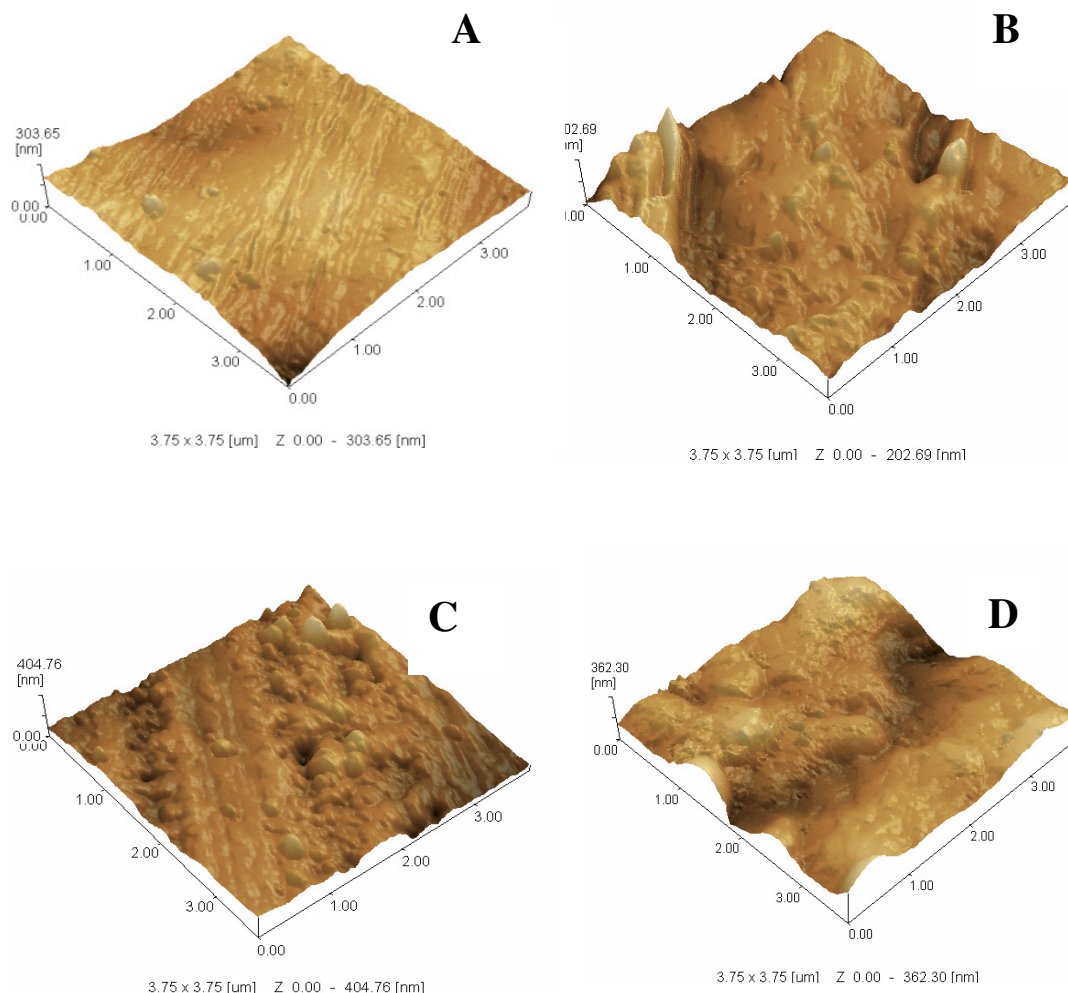


Figura 18. Imagens topográficas tridimensionais do filme de PCL não biodegradado (A), PCL biodegradado (B), filme da Blenda de PCL/amido não biodegradada (C) e da Blenda PCL/amido biodegradada por 100 dias.

4.3.4 - Microscopias das Amostras Biodegradadas por Fungos.

As Figuras 19 e 20 mostram as imagens de força atômica para as amostras não biodegradadas de PCL (Figura 19a), e biodegradadas por *F. moniliforme* (Figura 19b) e por *F. oxysporum* (Figura 19 c).

Na Figura 19b, biodegradada por *F. moniliforme*, observa-se sutis alterações no relevo da amostra, não sendo significativa ao comparar-se com o filme não biodegradado. Esta imagem confirma o resultado obtido por perda de massa, ou seja, redução inferior ao resultado obtido pela biodegradação com *F. oxysporum* (Figura 19 c).

Na Figura 19c, a alteração do relevo fica mais evidenciada, sugerindo que houve biodegradação da amostra, como mostra o resultado de perda de massa por *F. oxysporum*.

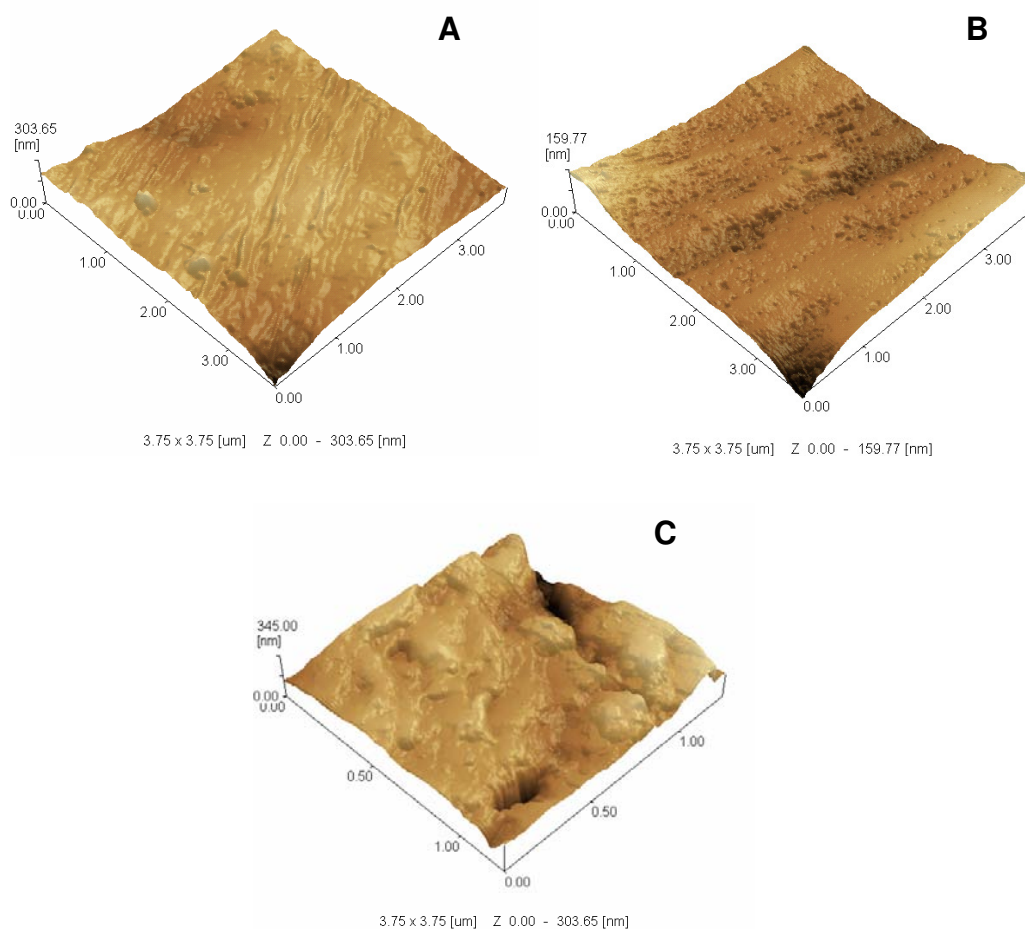


Figura 19. Imagens topográficas tridimensionais do filme de PCL. Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

Na Figura 20, são apresentadas as imagens de AFM para a blenda PCL/amido biodegradadas por fungos.

Na Figura 20b, amostra biodegradada por *F.moniliforme*, não se observa alterações significativas no relevo da amostra e não são mais visualizados os grãos de amido na superfície, indicando consumo dos mesmos pelo fungo. Esta imagem confirma o resultado obtido por perda de massa, ou seja, maior eficiência do *F. moniliforme* na biodegradação da blenda (Figura 19 c).

Na Figura 20 c, é visível a solubilização ou consumo do amido, anteriormente presente na superfície do filme, observa-se apenas um nivelamento no relevo da amostra, mas sem sinais significativos de biodegradação.

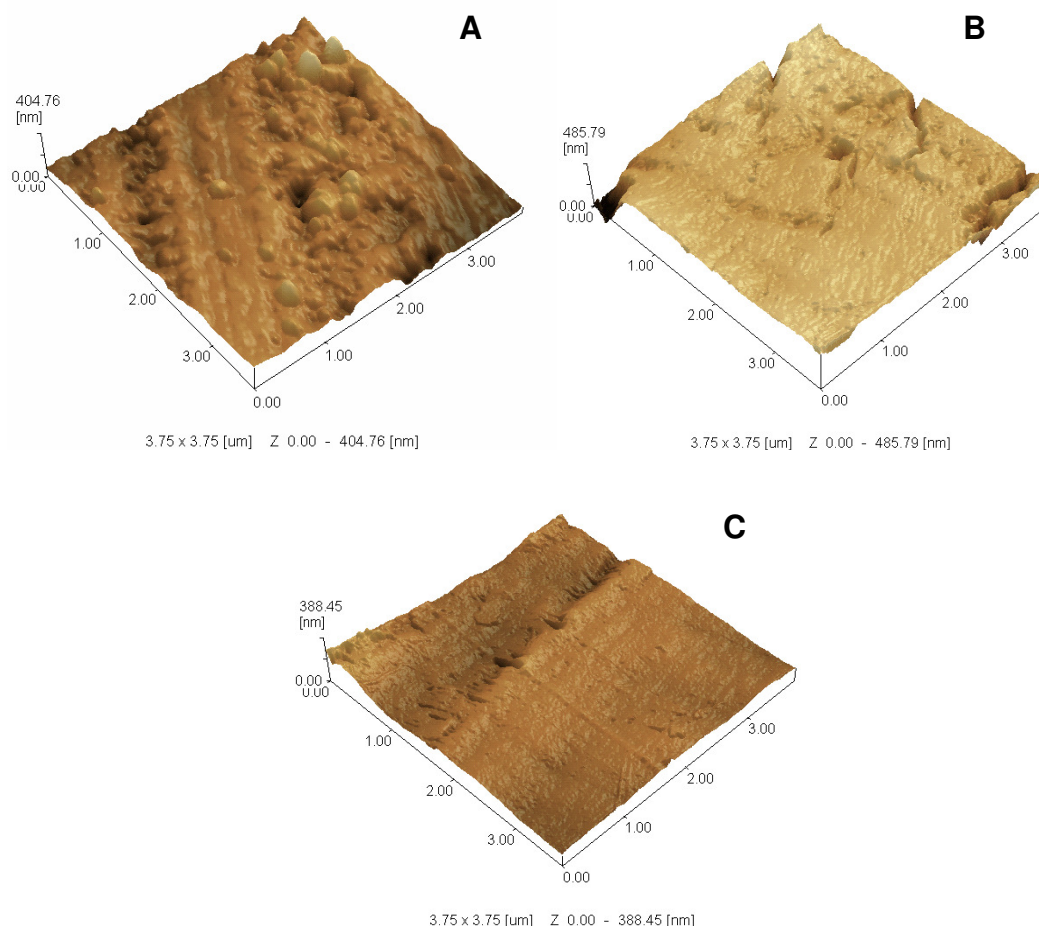


Figura 20. Imagens topográficas tridimensionais da blenda PCL/amido: Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

As Figuras 21-23 mostram as imagens topográficas dos compósitos com 5%, 10% e 15% de fibra de coco antes e após 60 dias de biodegradação com os fungos *F. oxysporum* e *F. moniliforme*.

Independente da quantidade de composição da fibra (5, 10 ou 15%), as maiores alterações de relevo foram obtidas com as amostras biodegradadas pelo fungo *Fusarium oxysporum*, confirmando desta forma os resultados de perda de massa para estas amostras. Embora não tenha sido uma perda significativa, as micrografias de AFM mostram a alteração acentuada do relevo das amostras, apresentando-se como uma técnica complementar ao estudo realizado com MEV.

Na Figura 21a observa-se o filme do compósito com 5% de fibra com certa rugosidade, mas sem alterações evidentes de relevo, o que já é possível observar para a amostra atacada pelo *F. moniliforme* (Figura 21b).

Quando se observa a ação do *Fusarium oxysporum* para mesma amostra, o que surpreende são os desníveis bruscos da amostra, evidenciando a escamação da superfície do filme pela ação do microrganismo. Ou seja, a ação do *F. oxysporum* foi mais acentuada; sugerindo ser este bastante eficiente e promissor nos estudos realizados com a blenda PCL/amido.

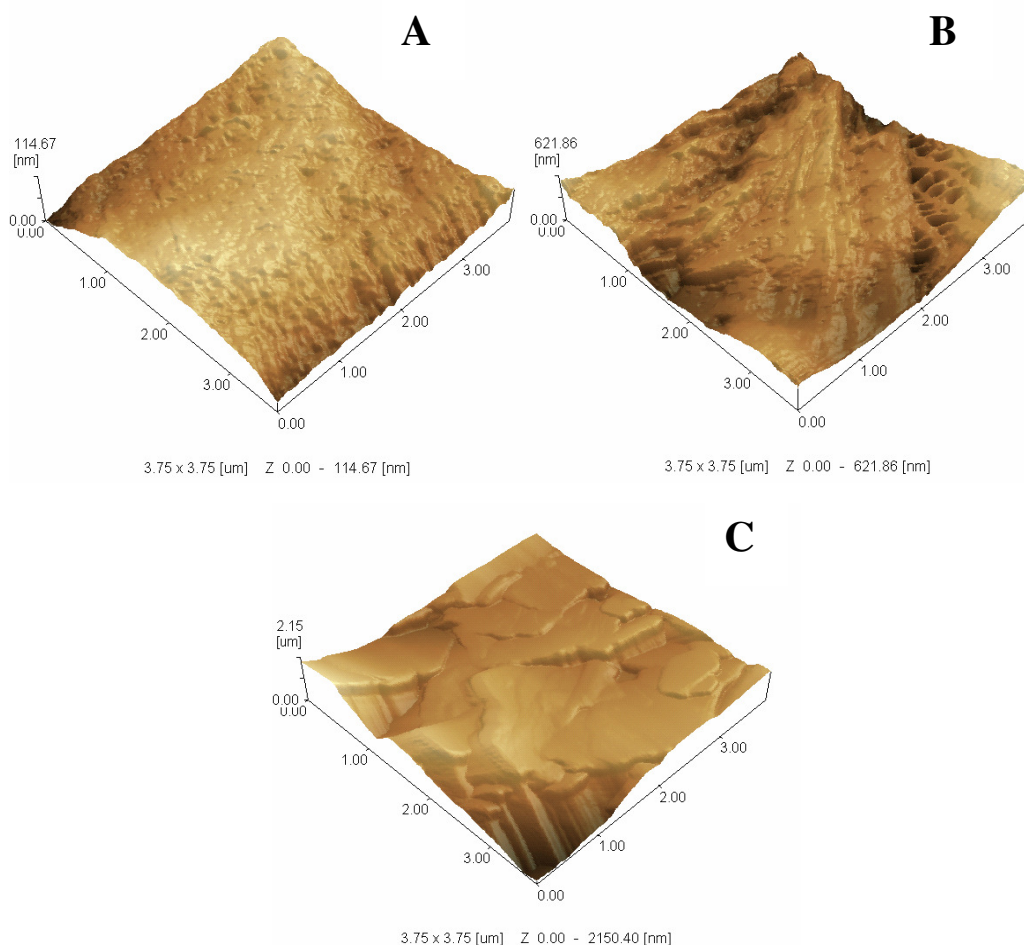


Figura 21. Imagens topográficas tridimensionais do filme Compósito PCL/amido com 5% em fibra. Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

Nas Figuras 22B e C, não se verifica tanta diferença de ação dos fungos sobre a superfície das amostras, contudo a ação do *Fusarium oxysporum* é ainda mais acentuada ocasionando rugosidade e leve alteração do relevo do material. A rugosidade do material após a biodegradação pode estar relacionada à presença de hifas fúngicas incrustadas na superfície da mostra mesmo após a assepsia do material (Silva, 2002).

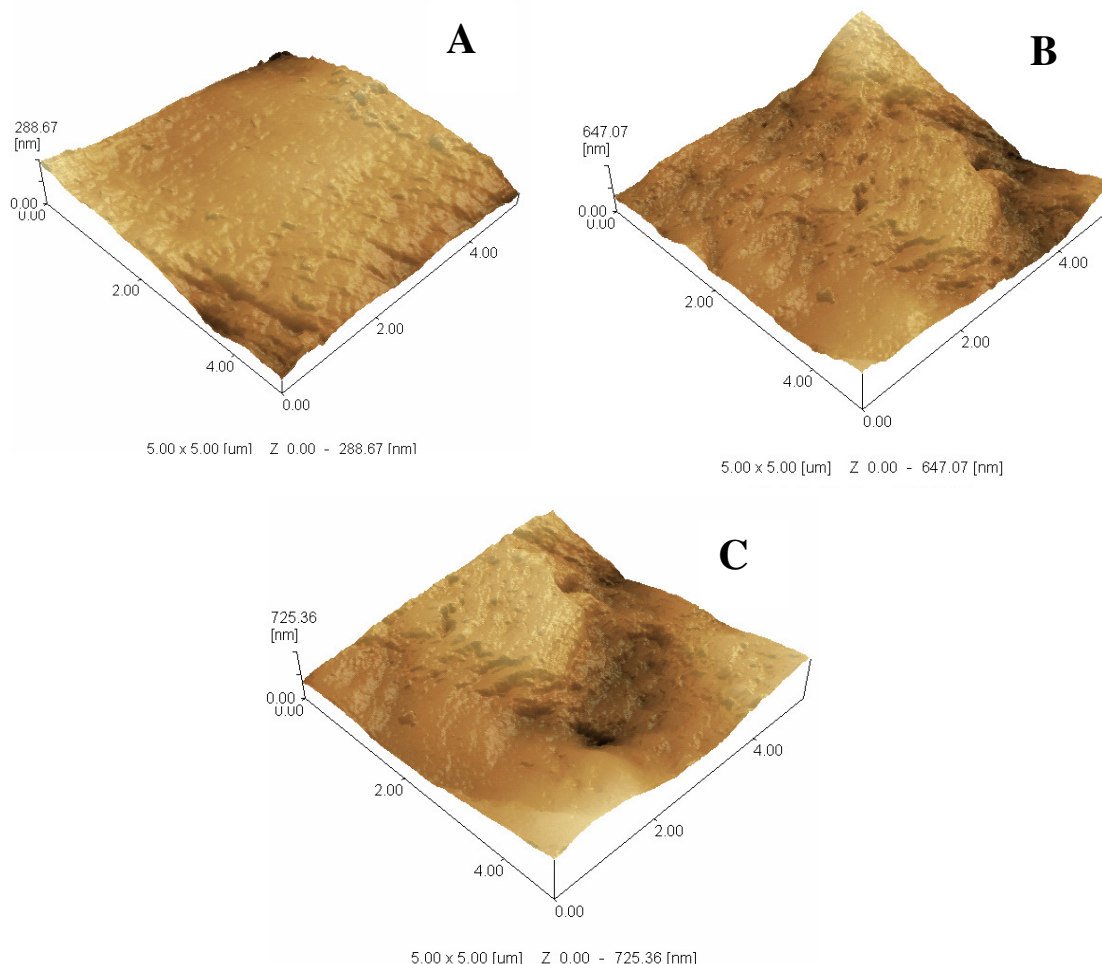


Figura 22. Imagens topográficas tridimensionais do filme Compósito 10% em fibra. Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

Seguindo o mesmo comportamento de ação dos fungos sobre o compósito contendo 5% em fibra de coco, o material com 15% de fibra apresentou resultados similares entre as amostras (porém com características mais acentuadas), com brusca alteração de relevo para a superfície atacada pelo *Fusarium oxysporum* (Figura 23c), indicando erosão da amostra, enquanto que houve apenas alteração do relevo para o ataque por *Fusarium moniliforme* (Figura 23b). Com esta evidência, confirmamos, mais uma vez, a eficiência deste fungo.

Na Figura 23b observam-se caminhos preferenciais, onde houve rebaixamento da superfície da amostra, sugerindo deposição das hifas fúngicas com liberação das enzimas responsáveis pela degradação no local.

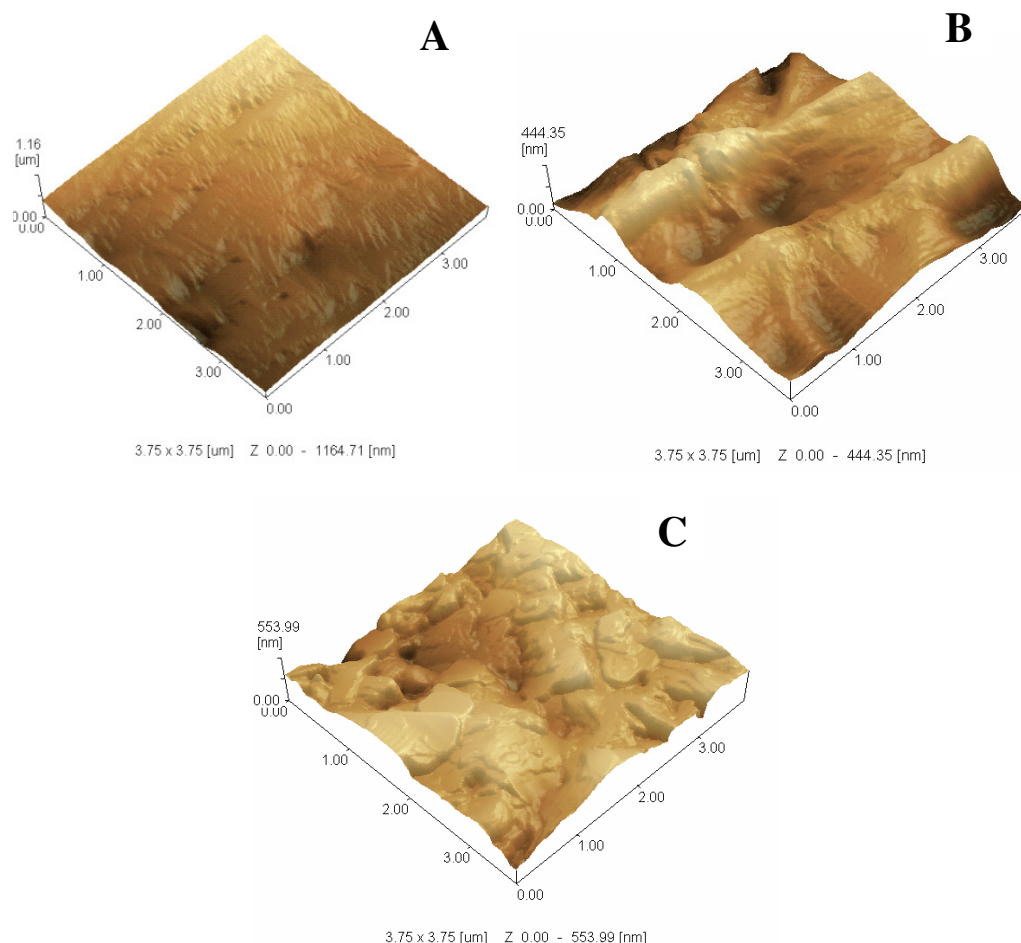


Figura 23. Imagens topográficas tridimensionais do filme Compósito 15% em fibra. Filme não biodegradado (A), biodegradado por *F. moniliforme* (B) e biodegradado por *F. oxysporum* (C).

4.4 -Termogravimetria (TGA)

A degradação térmica consiste na ruptura de ligações químicas causadas puramente pelo efeito da temperatura, e ocorre quando a energia térmica adicionada ao sistema é superior a energia das ligações intramoleculares. Desta maneira, a estabilidade térmica depende da natureza dos grupos químicos presentes nos polímeros. Apesar da degradação térmica raramente acontecer durante o uso da formulação polimérica em condições normais, ela pode ocorrer durante o processamento do material (Lemes, 2005).

As análises de TGA possibilitaram a avaliação da estabilidade térmica das amostras dos componentes puros, bem como das formulações da blenda de PCL/amido e dos compósitos de PCL/amido/fibra de coco.

4.4.1 - Componentes da pré mistura

Análises de TGA e das derivadas de TGA (DTG) foram feitas para identificar as isotermas de degradação da blenda PCL/amido, do filme de PCL e dos compósitos PCL/amido/fibra de coco.

Nas Figuras 24, 25 e 26 serão apresentadas as curvas de TGA para os componentes das formulações, assim como a mistura do filme de PCL com edenol, mistura da blenda e dos compósitos PCL/amido/fibra de coco antes da biodegradação.

Na Figura 24, destaca-se a grande estabilidade térmica do PCL, bem acima da temperatura de processamento de outros polímeros de engenharia.

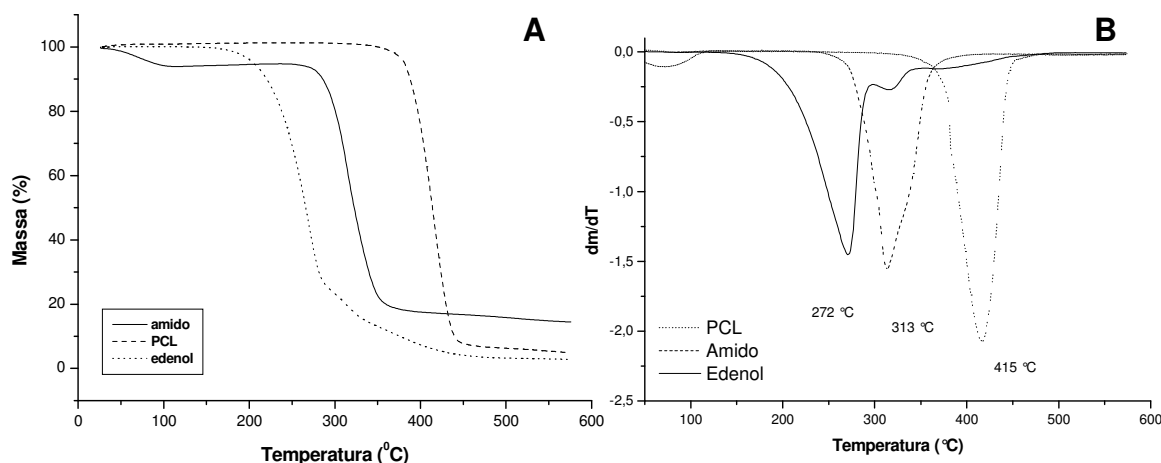


Figura 24. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) dos componentes: amido, PCL e plastificante edenol.

Segundo Mohamed e colaboradores (2007), o PCL TONE 787 inicia sua degradação térmica (atmosfera inerte) em 250°C até a total degradação em 655°C, porém observou-se neste estudo uma maior estabilidade térmica, pois a degradação somente ocorre em 350°C, 100°C acima do descrito. Os estudos realizados por Day e colaboradores, em 1998, descrevem a degradação do PCL com início em 360°C, com rápida perda de massa entre 383-444°C com produção de resíduos em 413°C onde apresenta o pico máximo de degradação térmica. Os resultados de Day confirmam os resultados encontrados neste trabalho.

Na Figura 24, a curva para o amido apresenta perda de massa, do início até, 100°C, relativa à saída de água presente no mesmo, chegando a perder 80% em massa quando atinge 350°C e com velocidade máxima de degradação em

313°C. O PCL apresenta um único estágio de degradação com início em 350°C, apresentando velocidade máxima de degradação em 415°C, atingindo resíduo inferior a 10% ao final do processo. Já o plastificante edenol apresenta dois estágios de perda de massa, sendo que o primeiro estágio tem início em torno de 150°C e o segundo estágio em torno de 300°C, apresentando velocidade máxima de degradação em 272°C.

Na Figura 25, observam-se as curvas termogravimétricas para a mistura da blenda e do filme de PCL, havendo mudanças de comportamento em relação aos componentes puros, confirmando a explicação dada no parágrafo anterior. Pode-se concluir que o amido e o edenol desestabilizam termicamente o PCL na blenda, pois a velocidade máxima de degradação decai de 419°C do PCL puro para 413°C com edenol e 409 °C na blenda.

O PCL com o plastificante edenol foi estudado por TGA e foram obtidas as curvas termogravimétricas mostrando os diferentes processos e os perfis de perda de massa. As derivadas (Figura 24b) mostraram com maiores detalhes os processos de degradação. Enquanto o PCL apresentou somente um único processo inicial de perda de massa ao redor de 350°C, o plastificante apresenta dois processos de degradação em 150 e 300°C (Figura 24b).

A blenda PCL/amido/Edenol também foi estudada e observou-se que para a curva de perda de massa, não há interação entre os componentes da blenda. O amido apresenta um primeiro processo de perda de massa entre 30 e 120°C (Figura 25), o que está relacionado à presença de água no amido, o que ocorre também para a blenda, sugerindo que mesmo após o processamento o amido torna a absorver água.

Na blenda PCL/amido/Edenol ocorre aproximadamente 10% de perda de massa entre 130 e 290°C, sugerindo uma interação entre os processos degradativos dos componentes da blenda produzindo assim compostos voláteis em temperatura inferior a apresentada por cada um dos componentes.

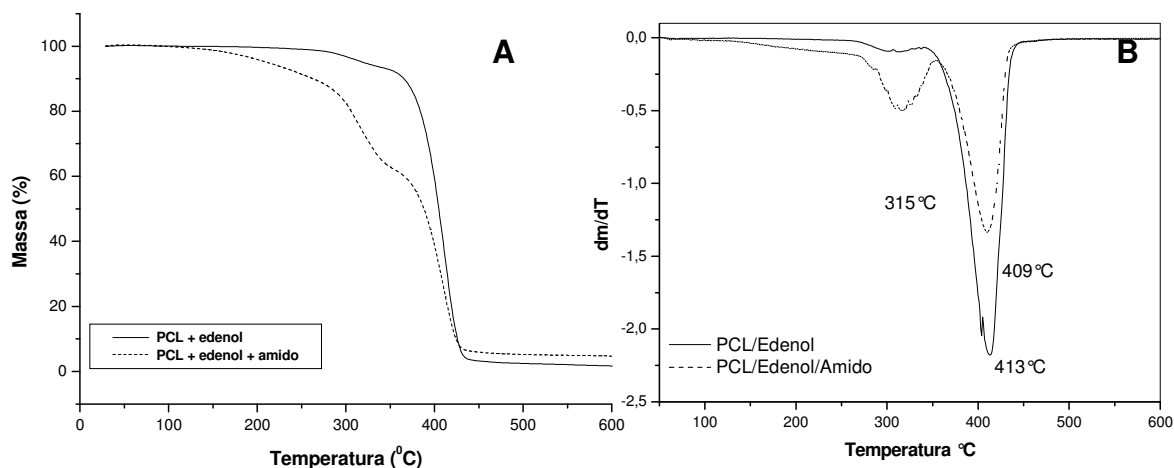


Figura 25. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) das formulações do filme de PCL/edenol e da mistura da blenda (PCL/edenol/amido).

A curva da blenda apresenta uma perda de massa acentuada ao redor de 120°C, sendo provavelmente a perda de água presente na formulação e ligada ao amido. Em 300°C, cerca de 20% de perda de massa ocorre, podendo ser a degradação do edenol no segundo processo de degradação. A degradação do PCL presente na blenda ocorre ao redor de 350°C, único processo de degradação, com redução de 50% da formulação.

Tanto o resíduo final do PCL quanto da blenda foram inferiores a 5% em relação à massa inicial.

Na Figura 26 são apresentadas as curvas de TGA e DTG para os compósitos PCL/amido/fibra de coco antes da biodegradação. As temperaturas de velocidade máxima de perda de massa para o compósito PCL/amido/ fibra de coco 5% foram de 410°C para a curva de PCL e 320°C para o amido. Observa-se uma suave redução de massa de 100°C a 300°C, indicando a degradação térmica do amido. No compósito contendo 10% de fibra de coco, houve redução da temperatura máxima de degradação em relação à porcentagem anterior, ocorreu em 397,5°C referente ao processo de perda de massa do PCL e 302°C para o amido. A temperatura com velocidade máxima de degradação para o compósito com 15% de fibra ficou em 393°C para o PCL e 297°C para o amido.

Pelas curvas apresentadas na Figura 26, observa-se que a concentração de fibra no compósito não altera significativamente a temperatura de início de perda de massa das formulações. As curvas para os compósitos (Figura 26) apresentam-se bastante similares, havendo três processos de perda de massa, ao redor de 270°C (degradação do edenol), entre 280°C e 350°C (degradação do amido) e de 380°C a 420°C que é a degradação do PCL.

O primeiro processo de degradação térmica apresenta suave declínio, indo de 150°C até aproximadamente 280°C, sugerindo a ação da fibra de coco no compósito.

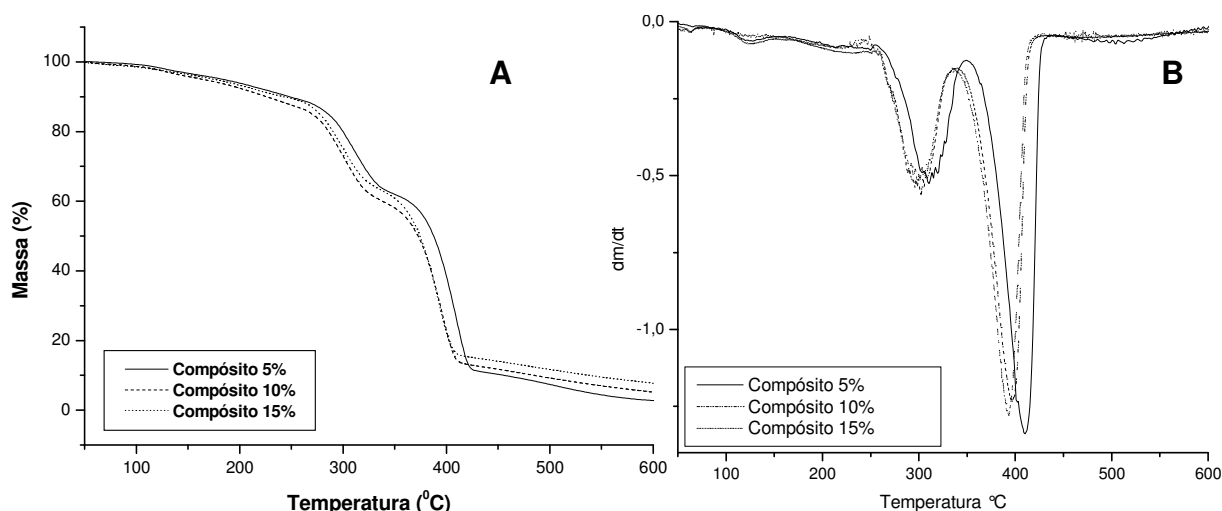


Figura 26. Curvas termogravimétricas (A) e derivadas (B) das formulações do compósito de PCL/edenol/amido contendo 5, 10 e 15% de fibra de coco.

4.4.2 - Amostras Biodegradadas por Fungos

Na Figura 27 são apresentadas as curvas termogravimétricas para os filmes de PCL e para a blenda PCL/amido/edenol biodegradados por fungos.

Para a curva do PCL não degradado observa-se em 270°C uma perda de aproximadamente 10% em massa, provavelmente devido à degradação térmica do plastificante edenol. Para as amostras biodegradadas pelos fungos, não foram observadas diferenças de ação dos mesmos, pois as curvas se sobrepõem totalmente.

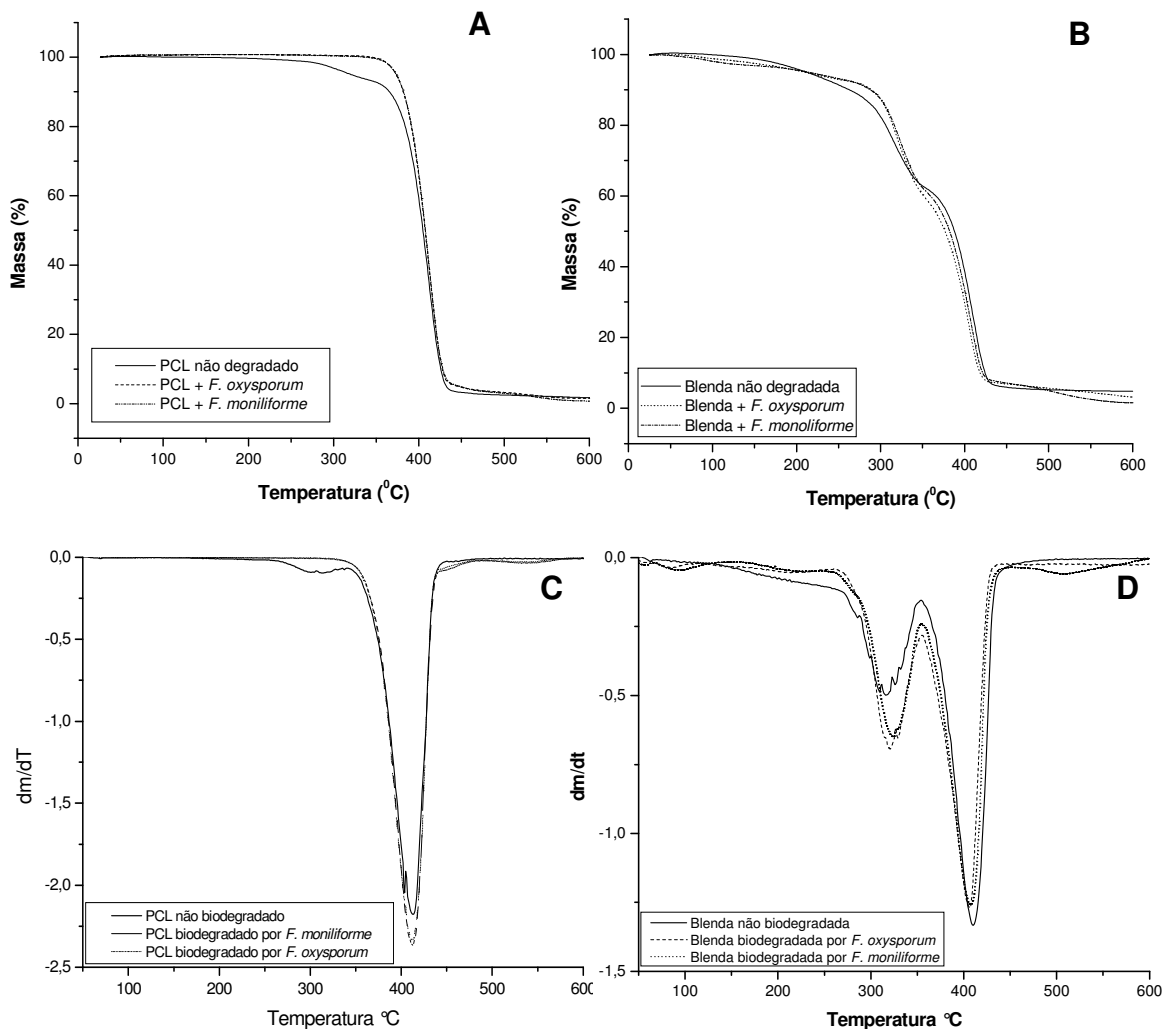


Figura 27. Curvas termogravimétricas dos filmes de PCL (A) e da blenda PCL/edenol/amido (B) e derivadas dos filmes de PCL (C) e da blenda PCL/edenol/amido (D) puros e biodegradados pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum* em 60 dias.

Entre as amostras atacadas por fungos não se observam diferenças para os resultados de TGA, assim sendo, podemos supor que as duas cepas fúngicas atacam o material utilizando mecanismos semelhantes.

Para a amostra da blenda não biodegradada, no terceiro estágio de degradação térmica, em 370°C aproximadamente, observa-se que a blenda pura apresenta a mesma estabilidade térmica em relação às degradadas pelos fungos. O resíduo final tanto para o PCL quanto para a blenda é inferior a 5% em massa.

As temperaturas de velocidade máxima de perda de massa referentes ao filme de PCL biodegradado por *F. oxysporum* e *F. moniliforme*, foram 412 °C e

413°C, respectivamente (Figura 27). As temperaturas apresentam redução em relação ao PCL sem biodegradação, mas não foram significativas.

A biodegradação da blenda atacada por fungos ainda apresenta os três processos de perda de massa, tendo sido obtida a temperatura máxima de degradação do PCL na blenda em 406,5 ° para o fungo *F. oxysporum* e 406,8 para o *F. moniliforme*, ocorrendo perda da estabilidade térmica. Já para a degradação térmica do amido nestes materiais atacados por fungos, observam-se aumento da temperatura máxima de degradação para ambos os fungos.

Há duas hipóteses para o desaparecimento da curva de degradação do edenol para as amostras biodegradadas: a primeira é de que como a molécula de edenol pode ter sido consumida na biodegradação e a segunda é a possibilidade de migração do edenol do interior da molécula para o meio aquoso.

As curvas termogravimétricas para os filmes dos compósitos de PCL/amido/fibra de coco biodegradados pelas cepas de *Fusarium* são apresentadas na Figura 28.

Para todas as curvas das três formulações dos compósitos, tanto para o não degradado quanto biodegradado, observa-se um primeiro estágio de degradação térmica muito sutil próximo a 100°C, resultante da saída da água. Contudo nota-se também que a quantidade de água nestes materiais é inferior ao da blenda.

Pelos resultados obtidos de TGA e DTG dos compósitos biodegradados por fungo, é possível observar a saída do edenol na presença do fungo.

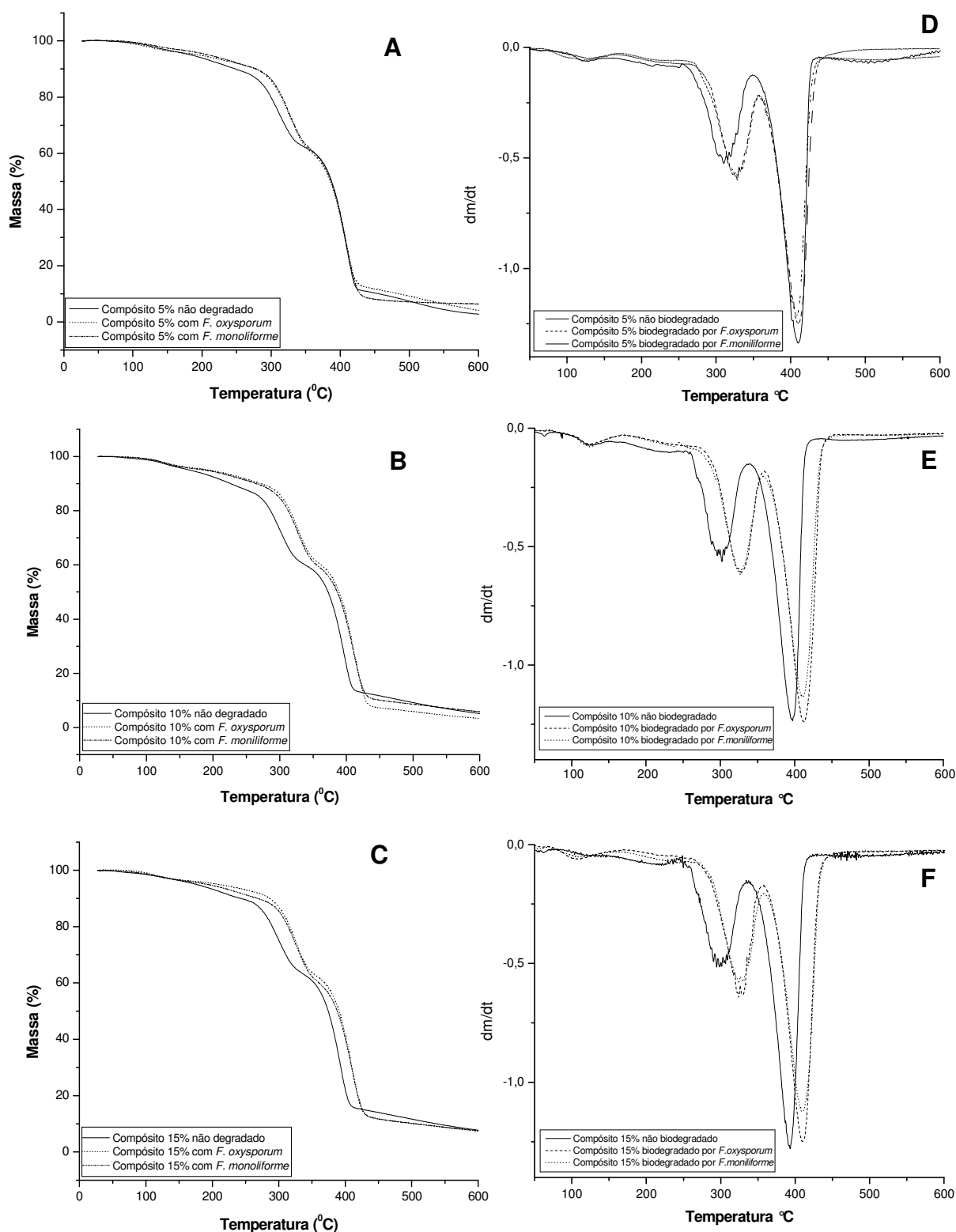


Figura 28. Curvas termogravimétricas dos filmes dos compósitos 5% em fibra (A), 10 % em fibra (B), 15 % em fibra (C) e as derivadas dos compósitos 5% em fibra (D), 10 % em fibra (E), 15 % em fibra (F), puros e biodegradados pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum* em 60 dias.

Na Figura 28d, observa-se que o processo de biodegradação do compósito PCL/amido/fibra de coco 5% biodegradado por *Fusarium oxysporum* apresentou temperatura máxima de degradação do PCL em 408°C e 328,4° para o amido, enquanto o material biodegradado pelo *Fusarium moniliforme* apresentou temperatura máxima de degradação do amido em 327°C e para o PCL foi de 409°C. As temperaturas de degradação térmica dos compósitos pelos fungos foram muito próximas para todos os materiais, porém sempre o material biodegradado apresentou maior estabilidade térmica.

Contudo, concluiu-se que a adição da fibra de coco tende a aumentar as propriedades mecânicas, ao mesmo tempo em que acelera a biodegradação.

4.4.3 - Amostras Biodegradadas por Bactérias

As curvas termogravimétricas e as derivadas para os filmes de PCL e da blenda sem degradação e degradados por bactérias são apresentadas na Figura 29.

Na Figura 29a, a curva do PCL com edenol apresenta dois estágios de degradação térmica, sendo que o primeiro com aproximadamente 10% de perda em massa em 320°C se refere à degradação térmica do edenol.

Na curva de PCL plastificado com edenol biodegradado por bactérias extraídas de solo em 100 dias (Figura 29c), a degradação térmica ocorre em um único estágio com velocidade máxima de perda de massa em 410°C, indicando o desaparecimento do edenol.

Na Figura 29d, observam-se três estágios de degradação térmica da blenda não biodegradada, o primeiro estágio tendo início em 150°C indo próximo a 300°C com a degradação térmica do edenol. O segundo processo é referente à degradação do amido, seguido da degradação do PCL. Para o material biodegradado foram observados apenas dois estágios de degradação térmica com temperatura máxima de degradação do amido (primeiro estágio) em 315°C e 411°C para o PCL (segundo estágio).

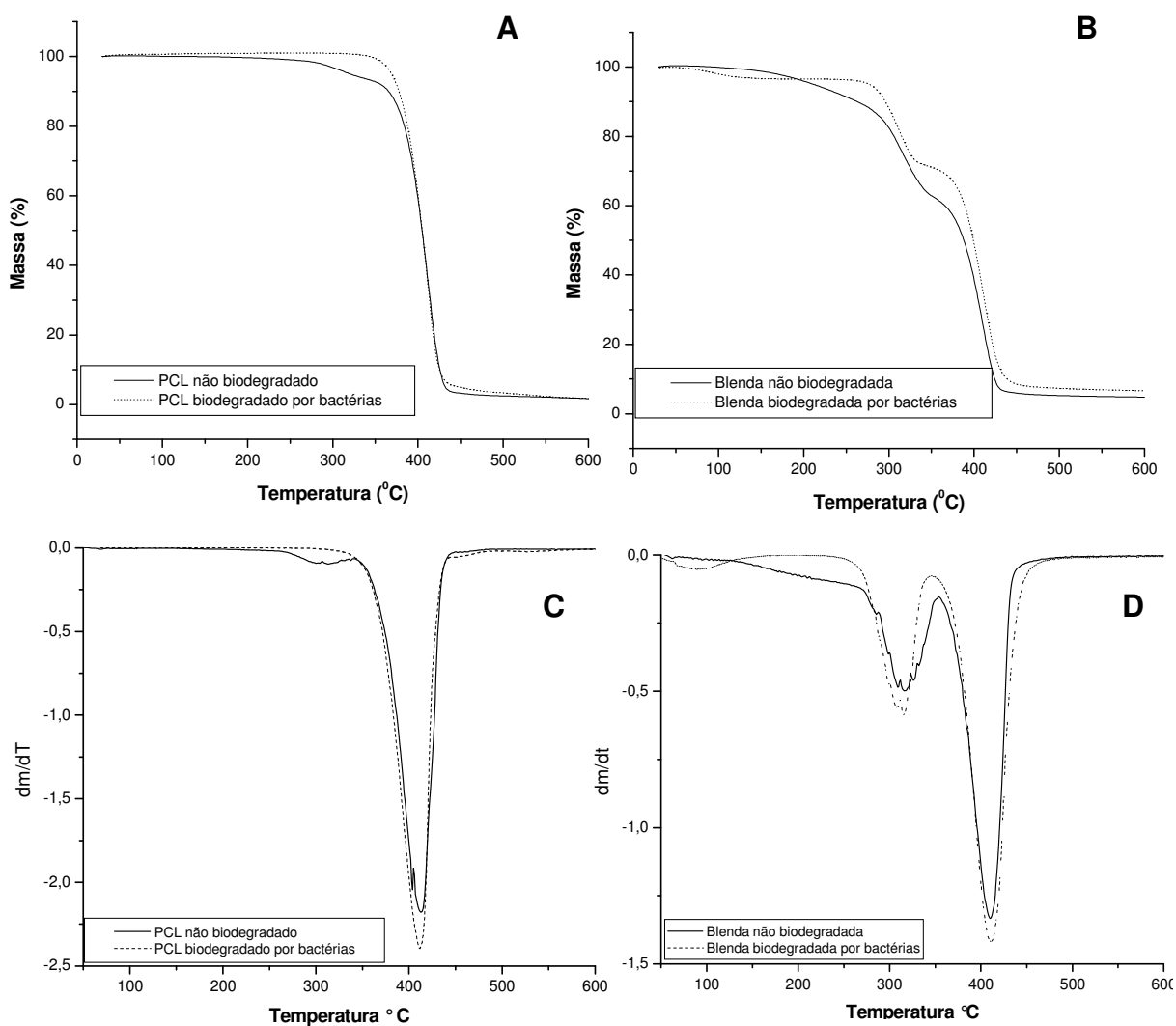


Figura 29. Curvas termogravimétricas dos filmes de PCL (A) e PCL/edenol/amido (B) e derivadas de PCL (C) e PCL/edenol/amido (D), puros e biodegradados por bactérias do solo em 100 dias.

A curva da blenda biodegradada pelas bactérias, Figura 29 b, apresenta três estágios de degradação térmica. O primeiro estágio, como já observado nos outros sistemas de degradação, é a evaporação da água presente na amostra e provavelmente intrínseca ao amido, que ocorre entre 110 e 130°C. A segunda degradação térmica ocorre entre 280 e 330°C, provável degradação térmica do amido e a terceira degradação térmica que ocorre entre 394 e 430°C, é a da degradação do PCL. O resíduo final ficou ao redor de 7% em massa.

4.5 - Espectrofotometria no infravermelho próximo (NIR)

As amostras analisadas passaram por assepsia prévia com intuito de retirar o excesso de biomassa deixado em todos os sistemas biológicos utilizados, isto devido ao fato do espectrofotômetro ser bastante sensível a áreas amostrais não homogêneas. Os espectros foram obtidos da superfície dos filmes e a análise foi realizada em triplicata.

A zona espectral NIR tem uma faixa que compreende de 780 a 2.500 nm de comprimento de onda (14000 a 4000 cm^{-1}). As ligações do tipo C-H, O-H e N-H possuem sobretons característicos (1100 a 4400 cm^{-1}). Estas absorções não são muito fortes e muitas vezes sobrepõem-se; por isso, os espectros NIR não são facilmente interpretáveis visualmente, havendo a necessidade da aplicação de métodos matemáticos para extrair a informação analítica contida neles (Pantoja, 2006).

A atribuição de bandas para esta análise foi realizada segundo os sobretons que para a ligação COO em NIR são relativas ao estiramento de 2.330-2.360 nm (primeiro sobreton) e 1.530-1.570 nm (segundo sobreton). De 1.910-1.930 nm corresponde ao segundo sobreton para C=O, para estiramento de ligações ésteres.

4.5.1 - Componentes da pré mistura

Na Figura 28 são apresentados os espectros de NIR para os filmes não biodegradados de PCL/edenol, da blenda PCL/amido/edenol e do amido/edenol. Nos espectros abaixo se observam as bandas entre 1.600-1.800 nm e 2.200-2.400 nm que são atribuídas ao PCL, devido à ligação COO.

A banda que caracteriza o amido nestes espectros é observada entre 1.400-1.600 nm. No espectro da blenda, nota-se claramente a mistura das bandas do PCL e do amido na Figura 30.

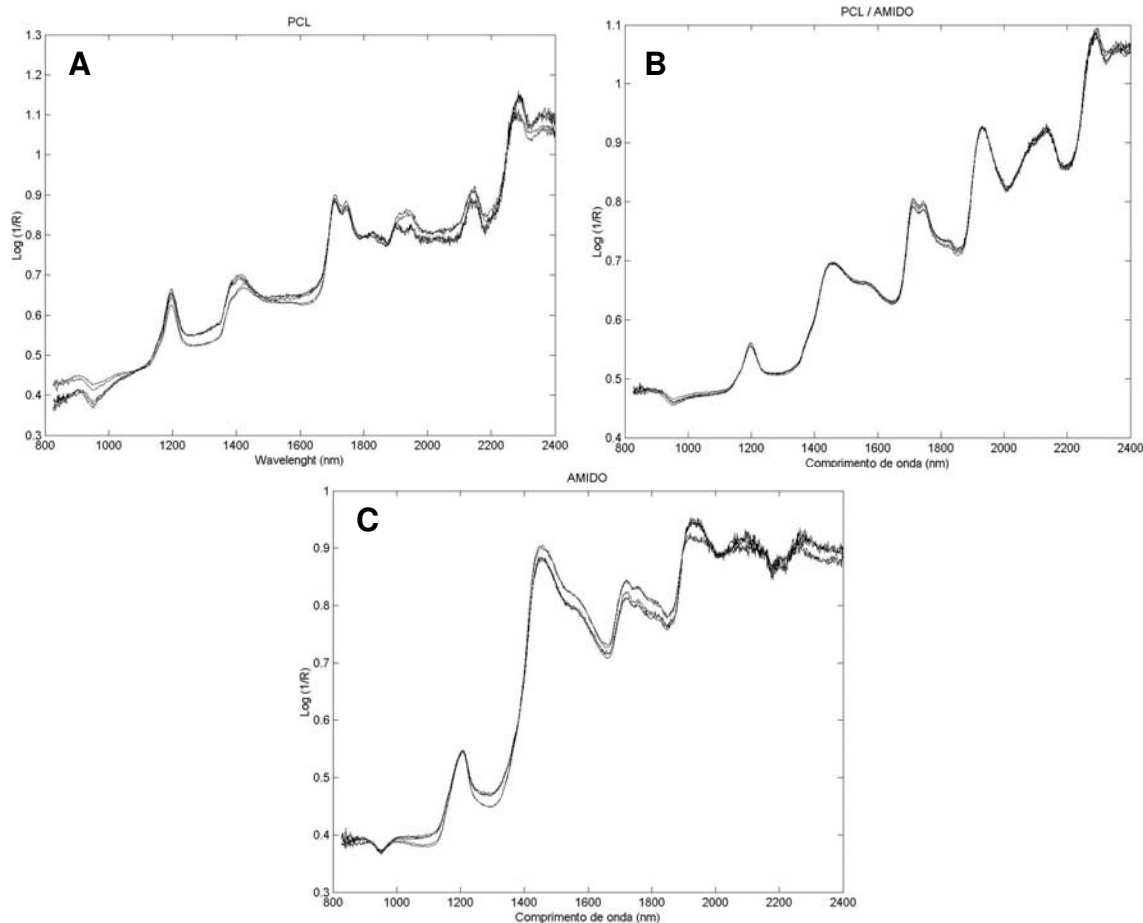


Figura 30. Espectros de infravermelho próximo dos filmes de PCL/edenol (A), da blenda PCL/edenol/amido (B) e amido/edenol (C), sem degradação.

Para caracterizar os compósitos com fibra de coco, fez-se uma comparação entre o espectro obtido para a blenda e entre as composições com porcentagens diversificadas de fibra de coco. Este resultado é apresentado na Figura 31.

Nestes espectros são observados aumentos de absorbância entre 800-1.000nm, o que caracteriza a presença da fibra de coco, inclusive com maior absorbância para a amostra que contém 15% de fibra de coco, e conseqüentemente com redução deste parâmetro para as amostras com menor porcentagem de fibra.

Observa-se também que quanto maior a porcentagem de fibra menor será a quantidade de PCL nas amostras, havendo desta forma redução nas bandas do poliéster. Pelo que se observa pelos espectros de NIR, não há interação da fibra de coco com a blenda, pois não ocorre aumento de bandas características do PCL e do amido.

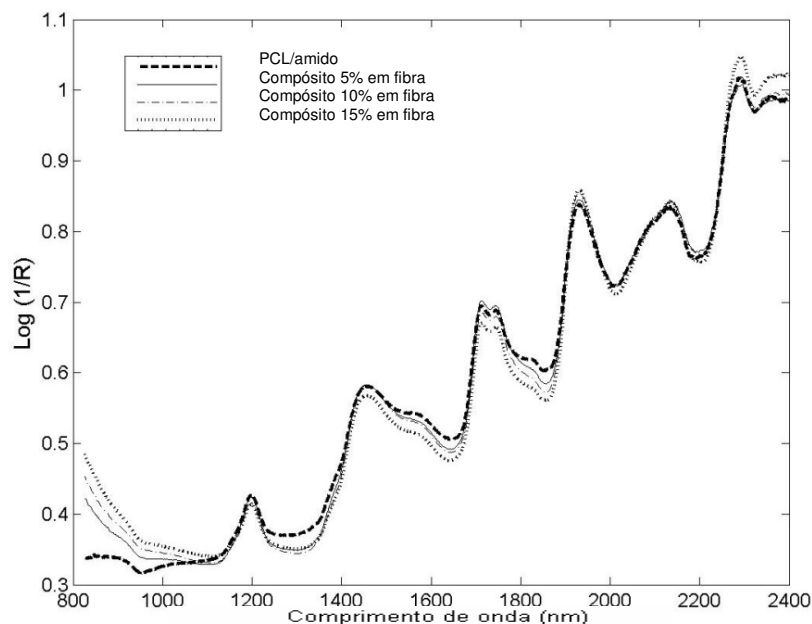


Figura 31. Espectros de infravermelho próximo das amostras da Blenda PCL/amido e dos filmes dos compósitos com 5%, 10% e 15% de fibra de coco.

4. 5. 2 - Materiais biodegradados por Fungos.

Os materiais biodegradados pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum* permaneceram em estudo pelo período de 60 dias.

Para os espectros dos filmes de PCL (Figura 30A) e da Blenda (Figura 30B), observa-se uma homogeneidade para ambos os materiais, porém em algumas regiões nota-se uma ligeira diferença, principalmente para a biodegradação da blenda onde se observa uma diminuição entre 1.500-1.600 nm (segundo sobreton do estiramento da ligação COO), 1.700-1.800 nm e entre 2.330-2.400 nm, sendo esta a região do primeiro estiramento da ligação COO. A redução na banda entre 1.500 e 1.600 nm refere-se ao consumo do amido pelos microrganismos, ou mesmo a solubilização do mesmo no meio líquido. De acordo com os espectros apresentados na Figura 30, onde se observam as bandas de PCL/edenol sem biodegradação, pode-se inferir que neste estudo de biodegradação por fungos, o PCL também foi afetado pelo processo, já que se observa redução nas bandas de absorção do mesmo.

Na Figura 32 são apresentados os espectros de NIR para os filmes de PCL e da blenda PCL/amido não biodegradados e biodegradados por 60 dias pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum*.

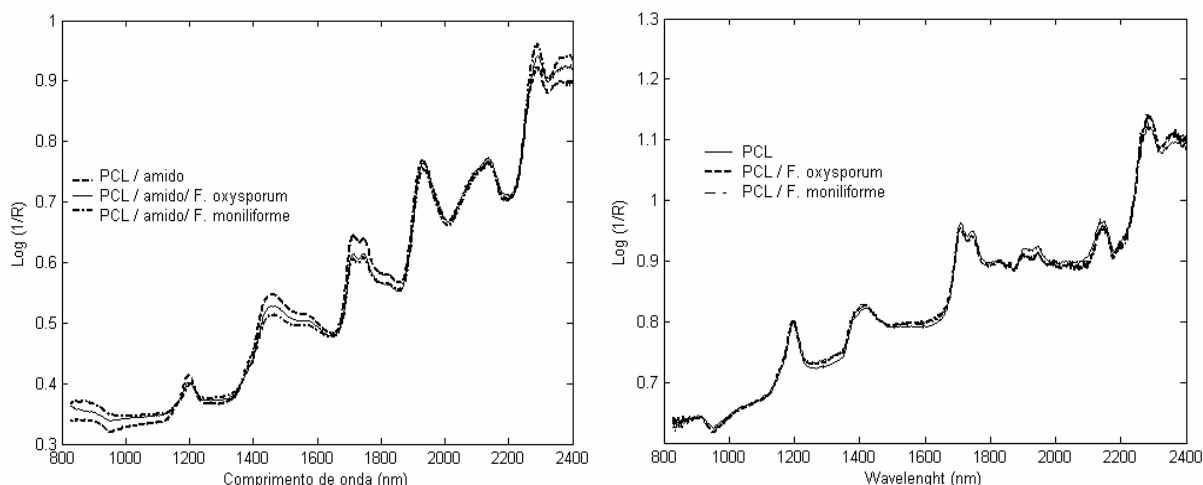


Figura 32. Espectros de infravermelho próximo das amostras da Blenda PCL/amido e do filme de PCL biodegradadas pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum*.

Os compósitos caracterizados por NIR apresentaram um espectro homogêneo, mas em algumas regiões é possível observar uma sensível diferença, especialmente na formulação contendo 15% em fibra de coco apresenta um aumento da banda em 2200-2400 nm. Por outro lado, o mesmo material apresenta uma redução na banda entre 1400-1800 nm, atribuída ao consumo de amido.

Entre 800 e 1.000 nm observa-se uma ligeira redução das bandas referentes à fibra de coco, porém em nenhum momento observamos redução significativa para afirmarmos que houve degradação pelos fungos.

A banda de atribuição em NIR é baseada no estiramento da ligação e do sobreton da região média. Desta forma, o estiramento COO foi em 2.330 - 2.360 nm (primeiro sobreton) e em 1.530 -1.570 nm (segundo sobreton). De 1.910 a 1.930 nm observou-se o segundo sobreton do estiramento C=O para a ligação éster, para o PCL.

Para acompanhar a biodegradação nas formulações do compósito, as bandas para o amido foram medidas em 1400-1700 nm e 1900-2200 nm (Fertig et al., 2004), também para o espectro de NIR para o PCL, foram medidas em 1700-1900 nm e 2250-2400 nm (Brashear et al., 1999).

Na Figura 33 são apresentados os espectros de NIR para os filmes compósitos de PCL/amido contendo 5, 10 e 15% de fibra de coco em massa e biodegradados por 60 dias pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum*.

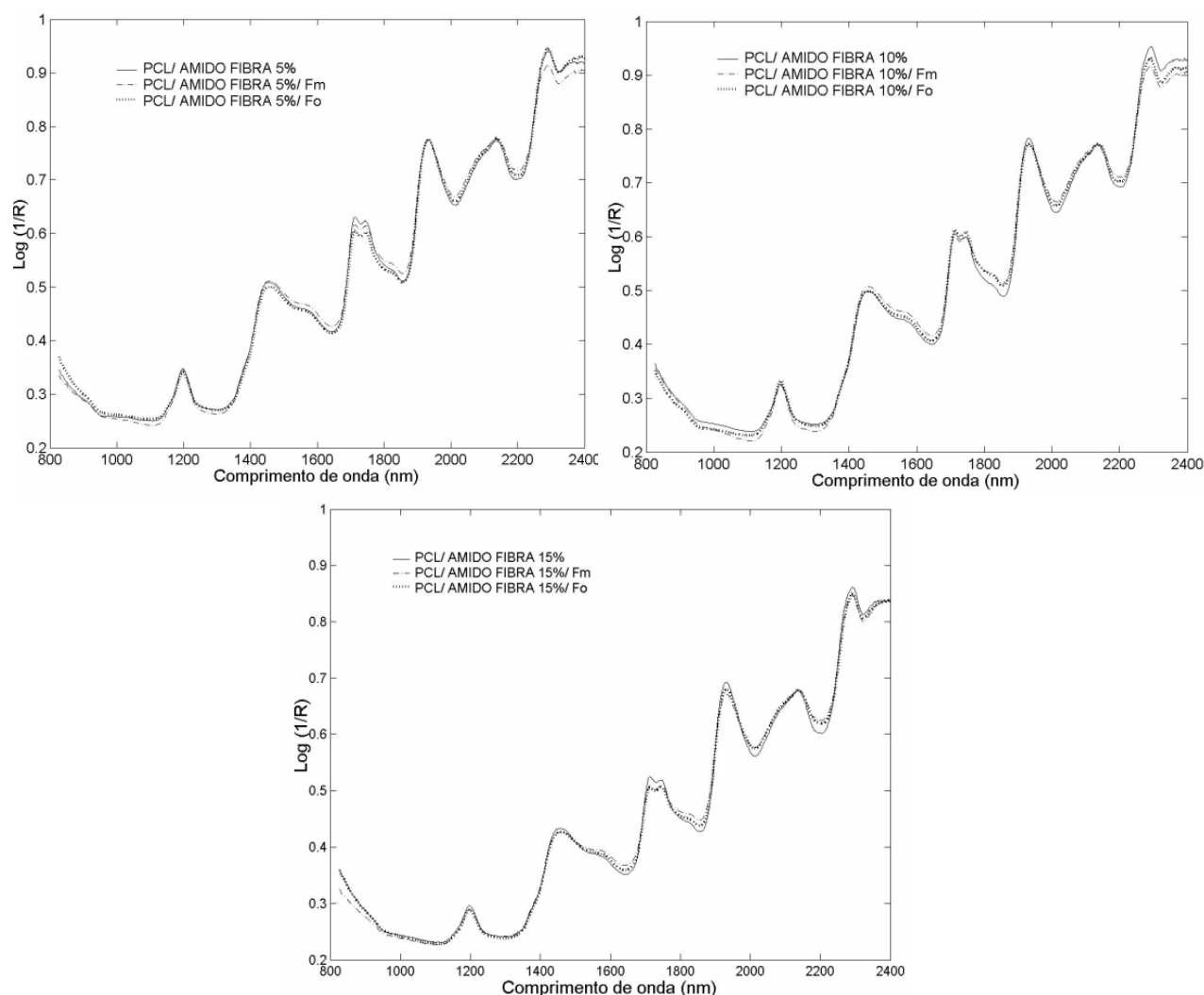


Figura 33. Espectros de infravermelho próximo das amostras dos compósitos contendo 5, 10 e 15% em fibra e biodegradados pelos fungos *F. moniliforme* e *F. oxysporum*, respectivamente.

4. 5. 3 - Materiais biodegradados por Bactérias.

Neste sistema de biodegradação, não foram estudados os filmes de compósitos, somente os filmes de PCL e da Blenda, contudo somente serão apresentados os espectros obtidos do filme de PCL, pois as amostras da Blenda biodegradada pelas bactérias apresentavam perfurações devido a biodegradação. Estas perfurações ocasionaram a impossibilidade de obtenção dos espectros, pois as amostras se apresentaram demasiadamente heterogêneas.

Na Figura 34 são apresentados os espectros de NIR para os filmes de PCL não biodegradado e biodegradado por bactérias em um período de 100 dias.

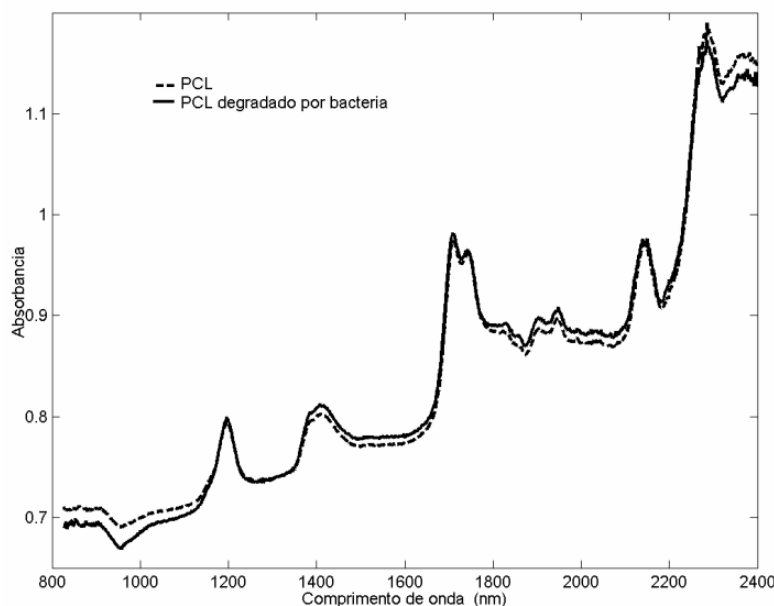


Figura 34. Espectros de infravermelho próximo da amostra do filme de PCL não biodegradado e biodegradado por bactérias.

Como já discutido anteriormente, os espectros de NIR não apresentam grandes distinções entre as bandas, porém significativas variações podem ser observadas na Análise dos Componentes Principais dos espectros de NIR das amostras, pois as análises foram realizadas em replicatas. No caso do filme de PCL biodegradado observa-se aumento de absorbâncias nas regiões entre 1.350-1.600 nm, 1.800-2.100 nm e 2.300-2.400 nm, sendo as bandas de formação de compostos resultantes da biodegradação. Entretanto, uma redução na absorbância é observada em relação à amostra não biodegradada entre 800 e 1.100nm.

4.6- Análise dos Componentes Principais (PCA)

Em síntese, a PCA é um método que tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. Quando o interesse é verificar como as amostras se relacionam, ou seja, o quanto estas são semelhantes segundo as variáveis utilizadas em um trabalho, pode ser utilizado a análise por componentes principais (PCA). PCA foi utilizada nesta dissertação

para auxiliar na interpretação dos espectros obtidos em NIR, a fim de relacionar o grau de biodegradação dos materiais estudados.

4.6.1 - Componentes da pré mistura

Na Figura 35 é apresentada a PCA dos dados obtidos dos espectros de NIR para as amostras de amido com edenol, PCL com edenol, blenda PCL/amido/edenol e dos compósitos PCL/amido/edenol com 5, 10 e 15% de fibra de coco, sem biodegradação. A figura abaixo é referente aos espectros de NIR apresentados nas Figuras 30 e 31. O PCA auxilia na separação das amostras e facilita a observação de como os componentes estão co-relacionados ou separados.

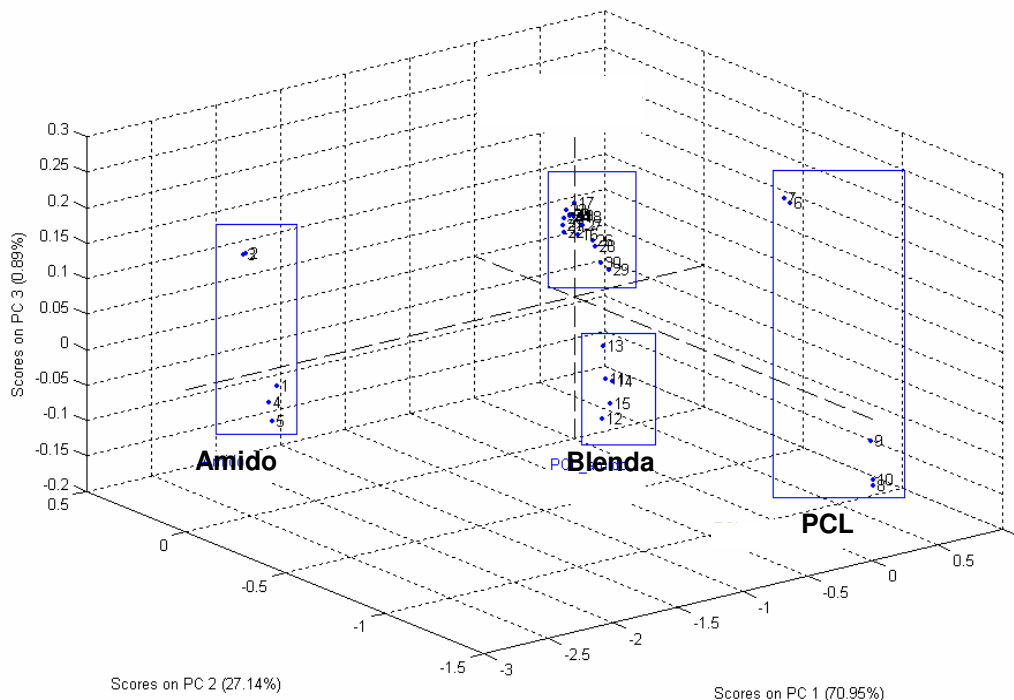


Figura 35. Gráfico resultante da Análise de Componentes Principais para amido com edenol, PCL com edenol e para blenda PCL/amido/edenol e dos compósitos PCL/amido/fibra de coco.

Através do PCA, nota-se que a blenda se apresenta entre os grupos das amostras de PCL e de amido, desta forma concluímos que houve interação entre os componentes na formação da blenda.

Devido à composição das amostras, a blenda e os compósitos estão bem próximos no gráfico, porém a separação das amostras ocorre pela presença da

fibra de coco, como se observa na Figura 31, na qual, a fibra de coco tem a atribuição de sua banda entre 800-100 nm. O incremento de 5% em fibra, para cada composição, não é suficiente para separar os compósitos em três grupos no PCA. Os scores (PC1) indicam que 70,95% das amostras se encontram no mesmo eixo ortogonal e, portanto são similares entre si.

Mesmo com a sobreposição dos espectros de NIR, observa-se a variação das amostras obtida pelas replicatas realizadas e assim há distanciamento das mesmas no PCA.

4. 6. 2 - Materiais biodegradados por Fungos.

Na Figura 36 são apresentados os resultados de biodegradação do filme de PCL e da blenda PCL/amido, biodegradados pelas cepas de *Fusarium*, cuja PCA é comparada com as amostras não degradadas. O PCA é referente aos espectros apresentados na Figura 32.

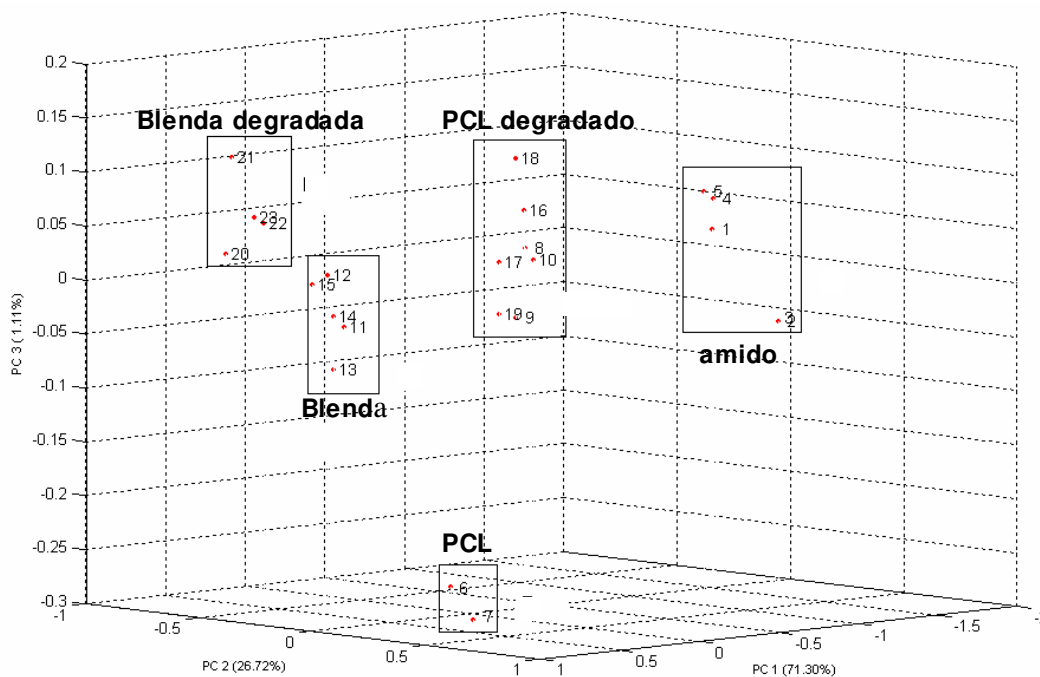


Figura 36. Gráfico resultante da Análise de Componentes Principais para a biodegradação do filme de PCL, da blenda PCL/amido por *F.moniliforme* e *F. oxysporum* em 60 dias.

Observa-se apenas a separação dos materiais em biodegradados e não biodegradados, pois a ação dos fungos é muito semelhante e a taxa de biodegradação bastante próxima.

Na Figura 37 são apresentados os resultados de biodegradação dos compósitos atacados pelos fungos *F.moniliforme* e *F. oxysporum*, por 60 dias em meio líquido. O PCA é referente aos espectros de NIR apresentados na Figura 33.

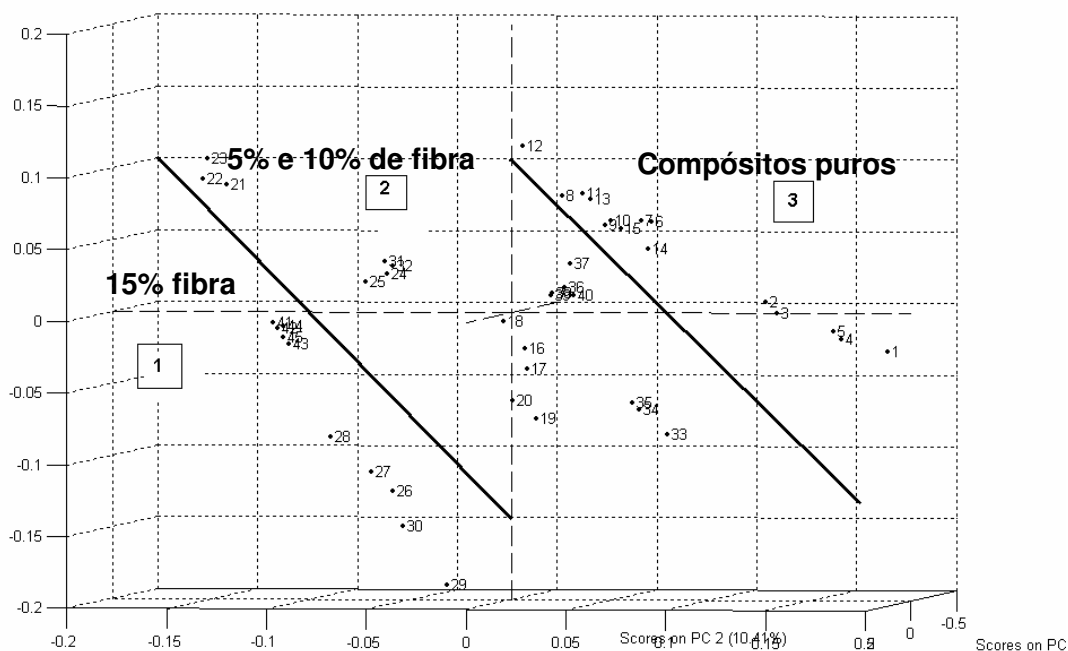


Figura 37. Gráfico resultante da Análise de Componentes Principais para os compósitos (Compósitos não biodegradados: 1-5, 5% fibra; 6-10, 10% fibra; 11-15, 15% fibra; Biodegradados por *F. moniliforme*: 16-20, 5% fibra; 21-25, 10% fibra; 26-30, 15% fibra; Biodegradados por *F. oxysporum*: 31-35, 5% fibra; 36-40, 10% fibra; 41-45, 15% fibra).

Na Figura 37, nota-se três divisores de região referentes ao compósito não biodegradado (região 3); a região central para os compósitos com 5 e 10% de fibra e biodegradados (região 2); e a última região se refere ao compósito 15% de fibra de coco biodegradado (região 1).

Na Figura 37 observa-se que as amostras com 15% de fibra biodegradada por ambos os fungos (amostra número 26-30 para o *F. moniliforme* e de 41-45 para *F. oxysporum*), são muito diferentes e estão bastante afastadas das amostras não biodegradadas (região 3) (1-5, 5%fibra; 6-10, 10% fibra; 11-15, 15% fibra). Este resultado é apenas observado para a composição com 15% de fibra, sugerindo que a partir desta concentração de fibra natural inicia-se uma tendência de biodegradação neste tipo de sistema. Novamente não observamos diferenciação na ação do fungo sobre os materiais.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

- Foi comprovado que é possível agregar fibra de coco, na forma de pó, à blenda PCL/amido/edenol que, apesar de apresentar baixa elasticidade quando comparada com a blenda sem a fibra de coco pode ser usada como compósitos em aplicações onde as propriedades mecânicas de elasticidade não sejam a exigência principal.
- Observou-se que a presença do amido não apenas acelerou a taxa de biodegradação da blenda PCL/amido em relação ao filme de PCL, mas também pode reduzir os custos destas e dos compósitos por ser matéria-prima amplamente distribuída no mercado mundial. Nos sistemas biológicos apresentados o aumento da porcentagem de biodegradação da blenda frente ao PCL chegou a ser de 50% maior.
- Os resultados deste trabalho sugerem que os grãos de amido aumentam a biodegradabilidade da blenda, promovendo uma maior área superficial para a atividade microbiana e facilitando a migração de microrganismos para a matriz de PCL. Isto é mais pronunciado porque os grãos de amido são dispersos de maneira homogênea na matriz de PCL e o agente plastificante, por ser biodegradável, abre caminho para a entrada de microrganismos.
- Os resultados obtidos pela biodegradação promovida por bactérias extraídas do solo de citrus foram significativos, quando comparados aos resultados obtidos com fungos, para ambos os materiais estudados, visto que quase equiparou a perda de massa da blenda (54%) ao PCL (47%).
- A biodegradação por fungos apresentou uma baixa taxa de perda de massa quando comparado aos resultados do estudo com bactérias, sendo necessária à adaptação destes organismos aos materiais de interesse.

- A perda de massa dos compósitos aumentou de acordo com a porcentagem de fibra de coco presente na composição dos mesmos. Desta forma, o resultado que mais se destacou foi para o compósito com 15% de fibra, biodegradado pelo *F. oxysporum*.
- Apenas para o teste com perda de massa é que se observa nitidamente a diferença de atuação dos fungos sobre os materiais, pois nas outras técnicas propostas, a componente de diferenciação da biodegradação por fungos é a composição do material e não o microrganismo em questão.
- Além da biodegradação, os fungos pigmentaram o material, revelando o potencial destes organismos em pigmentar os filmes poliméricos.
- A técnica de microscopia eletrônica de varredura é uma excelente ferramenta no estudo de biodegradação destes materiais poliméricos, pois por meio dela pôde-se verificar a real alteração da morfologia da superfície das amostras, diferenciando assim o melhor sistema biológico (biodegradação por bactérias) dos resultados obtidos com os fungos, que apesar da baixa perda de massa, apresentaram alterações significativas por esta técnica.
- A microscopia de força atômica permitiu a observação do relevo das amostras, complementando os resultados de imagem anteriormente obtidos pela MEV e reafirmando muitos dos resultados.
- Apesar dos espectros de NIR serem qualitativos, junto com a análise de PCA permitiu que as amostras pudessem ser separadas e classificadas segundo as suas composições dentro do sistema biológico utilizado, sendo o material o principal componente para a ação da biodegradação.
- As análises termogravimétricas indicaram o consumo do plastificante edenol nas amostras biodegradadas.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar as possibilidades de aplicação da blenda PCL/amido/edenol e dos compósitos PCL/amido/edenol/fibra de coco nas áreas agrícolas e ou de embalagens.
- Avaliar a solubilização do amido nos sistemas biológicos ou o real consumo do mesmo pelos microrganismos.
- Avaliar a biodegradação do plastificante edenol nos sistemas biológicos.
- Avaliar as possíveis enzimas presentes nos consórcio de bactérias e fungos isolados de solo e dos fungos, do gênero *Fusarium*, que sejam responsáveis pela degradação dos materiais estudados.
- Investigar a possibilidade de ação de sideróforos produzidos por fungos ou bactérias sobre a degradação dos polímeros.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS

- AKUTSU, Y. et al. Purification and properties of a polyester polyurethane-degrading enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 64, p. 62-67, 1998.
- ALMEIDA, W.B. Estudo das propriedades termomecânicas e Morfológicas de blendas biodegradáveis de poli(ε-caprolactona) com amido de milho nativo e modificado, plastificada com alquil epoxi estearato, com e sem pó de fibra de coco. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- AMASS, W.; AMASS, A.; TIGUE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *POLYMER INTERNATIONAL*, v.47, p.89-144, 1998.
- ASSALIN, M.R. Tese de Doutorado: "Tratamento do Efluente de Indústria papeleira por processo combinado: ozônio e lodo ativado". Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- AUST, S. D. Degradation of Environmental Pollutants by *Phanerochaete chrysosporium*. *Microbiological Ecology*, v.20, p.197-209, 1990.
- AVEROUS, L., et al. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*, v.41, p.4157-4167, 2000.
- BASTIOLI, C. Starch - polymer composites . In: Scott, G., Gilead, D. Eds. *Degradable polymers, principles and application*. London: Chapman & Hall, p.113-133, 1995.
- BASTIOLI, C. Properties and application of Mater-Bi starch-based materials. *Polymer Degradation and Stability*, v.59, p.263-272, 1998.
- BILLMEYER, F. W., *Polymer Science*, John Wiley and Sons, v. 7, p.12-17, 1994.
- BOOMINATHAN, K. E REDDY, A. Fungal Degradation of Lignin: Biotechnological Applications Handbook of Applied Mycology. Editado por Marcel Dekker Inc. New York. v.4, p.795-798, 1992.
- BRASHEAR, R.L.; et al. Diffuse reflectance Near-Infrared as a nondestructive analytical technique for polymer implants. *Journal of Pharmacological Science*, v. 88, p.1348-1353, 1999.
- BUCHANAN, C.M., et al. Biodegradation of Cellulose Esters: Composting of Cellulose Ester-Diluent Mixtures. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, v.4, p.683-697, 1995.

- CAMARGO, F.A.; Dissertação: “Obtenção, caracterização e estudo de biodegradação de blendas de Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato)/PHBV com lignina de bagaço de cana de açúcar.” Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- CANTERO, J. C. et al. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behavior of flax/polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, v.63 (9), p.1247-1254, 2003.
- CHALMERS, J.M; EVERALL, N.J. Polymer analysis and characterization by FTIR. FTIR-microscopy, Raman spectroscopy and chemometrics, *International Journal of polymer analytical characterization*, v.5, p.223-245, 1999.
- CHANDRA, R.; RUSTY, R., Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 23, 1273-1335, 1998.
- CHEN, E.C.; WU, T.M., Isothermal crystallization kinetics and thermal behavior of poly(e-caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites. *Polymer degradation and Stability*, v.92, p.1009-1015, 2007.
- CORDI, L. et al. Fungal laccase: Copper induction, semi-purification, immobilization, phenolic effluent treatment and electrochemical measurement. *African Journal of Biotechnology*, v. 6 (10), p. 1255-1259, 2007.
- DAY, M. et al. Thermal degradation of some environmentally degradable polymers. *Journal of Thermal Analysis*, v.52, p.261-274, 1998.
- DURÁN, N., et al. Applications of laccases and tyrosinases (phenoloxidases) immobilized on different supports: A review. *Enzyme Microbial Technology*, v.31, p.907-931, 2002.
- DURÁN, N.; Teixeira, M.F.S., Esposito, E. Pigmentos fúngicos e seu potencial biotecnológico. In: ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J.L. *Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia*. EDUSC, p. 289-307, 2004.
- ESPOSITO, E.; AZEVEDO, J.L. *Fungos: uma introdução à biologia, bioquímica e biotecnologia*. EDUSC, 2004. p.294-303.
- FADIM, P.; FERREIRA, M.M.C.; DURAN, N. Determination of mechanical and optical properties of eucalyptus Kraft pulp by NIR spectrometry and multivariate calibration. *J. Wood Chem Technol*, v.25, p.267-279, 2005.

- FERNANDES, F. Estabilização e Higienização de Biossólidos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto. Jaguariúna, SP. Embrapa Meio Ambiente, p. 312, 2000.
- FERTIG, C.C. et al. Feasibility study for the rapid determination of the amylose content in starch by near-infrared spectroscopy, Euro. J. Pharma. Sci. v.21, p. 155-159. 2004
- FRANCO, C.R. et al. Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre. Polymer Degradation and Stability, v.86, p.95-103, 2004.
- FREIRE, R.S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova, v.23, n.4, p. 504-511, 2000.
- FREITAS, N.F. Tese: “Estudo das Propriedades termomecânicas e morfológicas de blendas biodegradáveis de poli (ε-caprolactona) (PCL) com amido de milho natural e modificado”. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- GATTIN, R. et al. International Biodeterioration and Biodegradation, v.50, p. 25-28, 2002.
- GRIFFIN, G.J.L., Synthetic polymers and the living environment, Pure and Applied Chemistry, v.52, p.399-407, 1980.
- GRIMA, S., BELLON-MAUREL, V., FEUILLOLEY, P. SILVESTRE, F. Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. Journal of Polymers and the Environment, v.8, (4), p.183-195, 2002.
- HAMMOND, R. P. Practical and successful on-line near infrared applications, Process Control and Quality, v. 9, p 117-121, 1997.
- HONG, L.W., YU, J. Environmental factors and kinetics of microbial degradation of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in an aqueous medium. Journal of Applied Polymer Science, v.87, p.205-213, 2003.
- HOWARD, G.T.; RUIZ, C.; HILIARD, N.P. Growth of *Pseudomonas chlororaphis* on a polyester-polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase-esterase enzyme. International Biodeterioration and Biodegradation, v.43, p.7-12, 1999.
- HUANG, S. J., EDELMAN, P. G. An overview of biodegradable polymers and biodegradation of polymers. In: Scott, G., Gilead, D. Degradable polymers, principles and applications, London: Chapman & hall, 1995.

- ISHIAKU, U.S. et al. Mechanical properties and enzymatic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly (ϵ -caprolactone). *European Polymer Journal*, v.38, p.393-401, 2002.
- ISHIZAKI, M.H. Dissertação: “influência da adição da fibra do coco verde em parâmetros de processamento do polipropileno”. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- JANSSON, A., THUVANDER, F. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. *Carbohydrate polymers*, v.56, n.4, p.499-503, 2004.
- KAPLAN, D.S., *Structure-Property Relationships in Copolymers to Composites: Molecular Interpretations of the Glass Transition Phenomenon*, J. Applied Polymer Science, v.20, p.2615-2629, 1976.
- KAY, M.J.; MORTON, L.H.G.; PRINCE, E.L. Bacterial degradation of polyester polyurethane. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v.27, p.205-222, 1991.
- Kawano, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO, S.V., *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, p.17-19, 2004.
- KIM, D. Y.; RHEE, Y. H. Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 61, p.300-308, 2003.
- LEMES, A.P. Dissertação: “Desenvolvimento de Novos compósitos biodegradáveis baseados em Poli(3-hidroxibutirato-co-valerato) e lignossulfonatos”. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- MARIANI, P.D.S.C., et al. Mineralization of Poly (ϵ -caprolactone)/adipate modified starch blend in agricultural soil. *Journal of Polymer Environment*, v. 15, p. 19-24, 2007.
- MARTINS, A.B.; MOTHÉ, C.G.; LEITE, S.G. *Plástico Moderno*, dez-jan, p.20-23, 1997.
- MOHAMED, A.; GORDON, S.H.; BIRESAW, G.; Polycaprolactone/polystyrene bioblends characterization by thermogravimetric, modulated differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. *Polymer Degradation and stability*, v.92, p.1177-1185, 2007.
- NAKAJIMA-KAMBE, T.; ONUMA, F.; KIMPARA, N.; Isolation and characterization of a bacterium with utilize polyester polyurethane as a sole carbon and nitrogen source. *FEMS Microbiology Letters*, v.129, p.39-42, 1995.

- NARAYAN, R. Engineering and design of biobased materials. Abstr. Pap. Am. Chem., 1990.
- NARAYAN, R., Engineering and design of biobased materials. Abstr. Pap. Am. Chem., 224:002-Btec Parte 1, p 18, 2002.
- NASCIMENTO, J.F. Estudo da Processabilidade e da Caracterização do Poli (ácido 3-hidroxibutírico)-PHB obtido a partir de cana-de-açúcar Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- NISHIDA, H.; TOKIWA, Y. Distribution of poly(β -hydroxybutyrate and Poly (ϵ -caprolactone) aerobic degrading microorganisms in different environments. J. Environmental Polymer Degradation, v.1, p.227-233, 1993.
- NOLAN-ITU Pty Ltd. Environment Australia: Biodegradable plastics developments and environmental impacts, 2002.
- ODA, Y., et al. Polycaprolactone depolymerase produced by the bacterium *Alcaligenes faecalis*. FEMS Microbiological Letters, v.152 (2), p.339-343, 1997.
- OHKAWA, K., KIM, H., LEE, K., Biodegradation of electrospun Poly(ϵ -caprolactone) non-woven fabrics by pure-culture soil filamentous fungi. Journal of Polymers and the Environment, v.12, p.211-218, 2004.
- OSBORNE, B. G., in Near-infrared Spectroscopy in Food Analysis, Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed. R. A. Meyers, Wiley, Chichester, 1999.
- OTEY, F.H., Current and potential uses of starch in Plastics. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, v.169, p.8-8, 1975.
- OTTO, M.; Chemometrics - Statistics and Computer application in Analytical Chemistry, Wiley-VCH, 1999.
- PANTOJA, P.A. Tese: "Aplicação da Espectroscopia de Infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica". Universidade de São Paulo, (2006).
- PARK, S.H.; et al.; Viscoelasticity of biodegradable polymer blends of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene oxide). Polymer, v. 42 (13), p.5737-5742, 2001.
- PRANAMUDA, H.; TOKIWA, Y., TANAKA, H., Physical properties and biodegradability of blends containing Poly (ϵ -caprolactone) and tropical starches, Journal of Environmental Polymer Degradation, v. 4, p. 1-7, 1996.
- RABELLO, M., 'Aditivação de Polímeros' 1ª. ed.; Artliber; S., 224:002-Btec Part 1, p.18, 2000.

- RAHMAN, M., BRAZEL, C.S., The plasticizer market: an assessment to traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, Progress in Polymer Science, v.29, p. 1223-1248, 2004.
- REDDY, C. A., The Potential for White-Rot Fungi in the Treatment of Pollutants, 1995.
- SARTORI, A.F., REIS, E.M., CASA, R.T. Quantificação da transmissão de *Fusarium moniliforme* de sementes para plântulas de milho, Fitopatol. Brás. V.29, p. 456-458, 2004.
- SATO, H.; SHIMOYAMA, M.; KAMIYA, T.; AMARI, T.; SASIC, S.; NINOMIYA, T.; SIESLER, H.; OZAKI, Y. Near infrared spectra of pellets and thin films of high-density and linear low-density polyethylenes and prediction of their physical properties by multivariate data analysis, J. Near Infrared Spec. v.11, p. 309-321, 2003.
- SCOTT, G. Introduction to the abiotic degradation of carbon chain polymers. In: SCOTT, G., GILEAD, D. Degradable polymers, principles and applications, London: Chapman & hall, 1995.
- SHUJUN, W., JIUGAO, Y., JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. Polymer Degradation and Stability, v.87, p. 395-401, 2005.
- SILVA, G.A.; Tese: Compatibilização de blendas de acetato de celulose e poliestireno com viniltriacetoxissilano: comportamento morfológico e biodegradação. Universidade Estadual de Campinas, (2002).
- SINGH, R.P.; PANDEY, J.K.; RUTOT, D.; DEGÉE, P.H.; DUBOIS, P.H. Biodegradation of poly(e-caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer, Carbohydrate Research, v. 338, p.1759-1769, 2003
- SHIN, C.S., Productivity increase of *Monascus pigments*. Chemical Abstract, p:128-132, 1999.
- SNELL, K.D., PEOPLES, O P. Polyhydroxyalcanoate polymers and their production in transgenic plants. Metha. Engineering, v.4, p: 29-40, 2001.
- SOUZA, J.P., LOPES, J.C., Plásticos Biodegradáveis. Plástico Moderno, março, p. 15-17, 1993.
- TOKIWA, Y, SUZUKI, T.; hydrolysis of polyesters by lipases. Nature, v. 270, p.76-78, 1977.

- VERHOOGT, H., RAMSAY, B. A., FAVIS, B. D. Polymer Blends containing poly(3-hydroxybutarate). Polymer, v.35 (24), p 5155-5169, 1994.
- WU, C. S. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. Polymer Degradation and Stability, v.80, p. 127-134, 2003.
- YU, L.; Dean, K.; Li, L.; Polymer blends and composites from renewable resources; Progress in Polymer Science, v. 31, p.576-602, 2006.