

UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS À BASE DE
PEBD, AMIDO, QUITOSANA E FIBRA DE COCO EM DIFERENTES
AMBIENTES AQUOSOS

Laryssa Cristina Medina Azevedo

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE MISTURAS POLIMÉRICAS À BASE DE
PEBD, AMIDO, QUITOSANA E FIBRA DE COCO EM DIFERENTES
AMBIENTES AQUOSOS**

LARYSSA CRISTINA MEDINA AZEVEDO

Sob a Orientação da Professora

Dilma Alves Costa

Co-orientação do Professor

Paulo Jansen de Oliveira

Dissertação submetida como
requisito parcial para obtenção do
grau de **Mestre em Engenharia
Química**, no Curso de Pós-
Graduação em Engenharia
Química.

Seropédica, RJ

Janeiro de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

LARYSSA CRISTINA MEDINA AZEVEDO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, no Programa de pós Graduação em Engenharia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____/____/____

Prof.^a Dr.^a Dilma Alves Costa - Departamento de Engenharia Química/ IT-UFRRJ (Orientadora).

Prof. Dr. Paulo Jansen de Oliveira - Departamento de Engenharia Química/ IT-UFRRJ (Co-orientador).

Prof. Dr. Alexandre Lioi Nascentes - Departamento de Engenharia/IT-UFRRJ

Prof^a Dr^a. Neusa Pereira Arruda – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ/Maracanã.

Dedico este trabalho aos meus pais, Ângela Regina e José Carlos.

Obrigada pelo incentivo e apoio em todas as minhas decisões.

Eu nada seria se não fossem vocês!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me fortalecido mental e espiritualmente, para superar os momentos difíceis, mas sobretudo, por ter fortalecido meu corpo, reestabelecendo minha saúde para prosseguir e concluir esse projeto.

Aos meus pais Ângela e José Carlos, por acreditarem e me amarem incondicionalmente! Dedicar esse trabalho a vocês foi muito pouco frente a uma dedicação integral a mim por toda uma vida. Minha inspiração profissional começou em casa, vendo os profissionais incríveis e apaixonados que são.

À minha irmã, Isis, por ter sido minha primeira amiga e assim permanecer, no topo! Obrigada por acreditar sempre que tudo vai dar certo. A sua certeza me move todos os dias!

À minha avozinha Ilsa, pela doçura inigualável e por todas as palavras de incentivo. Obrigada por compreender alguns momentos de ausência. Te amo demais!

À professora Dilma Costa, por ter sido essencial em todas as etapas. Muito mais que orientadora, uma mãe, que me motiva, inspira, puxa minha orelha quando deve, mas sempre com seu jeitinho ímpar. Obrigada de coração pela paciência, preocupação e dedicação pra que esse projeto se concluísse.

Ao professor Paulo Jansen, pela co-orientação, aconselhamento e contribuição na elaboração desse estudo.

Ao professor Hélio Jr. pela ajuda na execução do projeto e pelas ideias propostas a fim de melhorá-lo.

Aos professores Alexandre Lioi e Leonardo Duarte, pelo apoio às análises, disponibilizando tempo, para retirada de dúvidas e o laboratório para execução dos experimentos.

À professora Márcia Amorim- IQ-UERJ, por ter disponibilizado imediatamente seus equipamentos e técnicos para o processamento das amostras.

Ao professor Lindoval Fernandes, por ter cedido o equipamento de DRX e aos bolsistas do laboratório de catálise, Guilherme, Bianca e Núbia, pelo tempo e a ajuda na execução das análises.

À professora Neusa Arruda pela disponibilidade em me atender, pelos aconselhamentos e empréstimo dos materiais de análise, além de ser uma super amiga. Obrigada Neusinha!

Ao amigo Vinícius Gomes, por ter me acompanhado e ajudado em diversas etapas, desde a elaboração de uma ideia, até carregar e emprestar material. Obrigada por tudo!

Ao amigo Leonardo Amaral, pela disponibilidade em me atender, dedicação e rapidez em me ajudar a resolver imprevistos.

Ao Alfredo, pelas palavras de incentivo, mas principalmente por ter me ajudado na etapa final do trabalho, se colocando à disposição integralmente.

Aos amigos de vida, Fernanda Lopes, Débora Nascimento, Nathália Corado, Evelyn Motta e Diego Rodrigues, por alegrarem meus dias e acreditarem que sou muito mais que penso ser. A certeza de vocês foi e é um combustível para que tudo aconteça. Vocês são demais!

MEDINA, L. C. A. **Estudo da degradação de misturas poliméricas à base de PEBD, amido, quitosana e fibra de coco em diferentes ambientes aquosos.** 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Feral Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

RESUMO

A qualidade da água está relacionada com o impacto antropogênico sobre os recursos hídricos e sua disponibilidade, e essa qualidade é regulamentada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, através das resoluções 357 de 2005 e 396 de 2008, a partir do quadro dos limites dos padrões de qualidade dos corpos hídricos. Os materiais de origem orgânica, incluindo polímeros naturais têm uma tendência inerente para degradação. A presença de grupos oxidáveis ou hidrolisáveis nas cadeias desses polímeros, além das características de hidrofiliicidade e hidrofobicidade e o grau de flexibilidade conformacional da cadeia são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero. A poluição das águas por hidrocarbonetos, incluindo polímeros biodegradáveis, pode ser um ambiente propício à presença de microrganismos potencialmente degradadores de uma variedade de moléculas recalcitrantes liberadas no meio. A combinação de diferentes tipos de efeitos ambientais pode causar deterioração rápida ou lenta, a qual depende do fator predominante ou do agente degradante (fotoquímica, térmica, química, hidrólise, oxidação, biodegradação). Neste trabalho foi realizada uma investigação da qualidade de meios hídricos (água de rio – AR, água destilada – AD e água com nutrientes – AN) após o ensaio de biodegradação de blendas e compósitos poliméricos contendo polietileno de baixa densidade (PEBD), amido termoplástico (TPS), quitosana (Q) e fibra de coco (FC). As amostras foram submetidas ao ensaio de biodegradação nestes meios hídricos pelo período de cinquenta e dois dias. Após o período de ensaio pode-se verificar que as misturas de TPS/Q e TPS/FC sofreram o processo de biodegradação, confirmado pela quase total perda de suas massas, aumento da condutividade, apesar dos valores de turbidez e da concentração de oxigênio consumido, diminuiram nos últimos dias de ensaio. Como esperado as misturas contendo PEBD (PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC) apresentaram menor perda de massa, além de menor turbidez e consumo de O₂ na degradação química da matéria orgânica. Comparando os resultados dos diferentes meios hídricos, como já era esperado, os resultados valores de condutividade e pH da água de rio (AR) foram maiores do que os valores encontrados para a água com nutrientes (AN) e água destilada (AD). Os valores de turbidez e DQO, para as diferentes misturas contendo PEBD, como mostrado, dependeram da difusão da água nos diferentes materiais poliméricos e conseqüentemente influenciaram na primeira fase da biodegradação, isto é, penetração da água na superfície do material, ataque das ligações químicas da fase amorfa e conversão das longas cadeias de polímeros biodegradáveis em partes menores, e, eventualmente, em fragmentos solúveis.

Palavras-chave: Degradação/ Biodegradação, misturas poliméricas, água de rio.

MEDINA, L. C. A. **Study of the Degradation of polymer mixtures based on LDPE , starch, chitosan and coconut fiber in different aqueous environments. 2016.** 121 f. Dissertation (Master Science in Chemical Engineering). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Feral Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

ABSTRACT

Water quality is related to the anthropogenic impact on water resources and their availability, and this quality is regulated by the National Environmental Council - CONAMA, through resolutions 357 of 2005 and 396 of 2008, from the boundaries quality standards of water bodies. The materials of organic origin, including natural polymers have an inherent tendency to degradation. The presence of oxidizable or hydrolysable groups in the chains of these polymers, in addition to hydrophobicity and hydrophilicity characteristics and degree of conformational flexibility of the chain are factors that contribute to the biodegradation of the polymer. Water pollution by hydrocarbons, including biodegradable polymers, can be an environment conducive to the presence of potentially degrading microorganisms from a variety of recalcitrant molecules released in the middle. The combination of different types of environmental effects can cause slow or fast decay, which depends on the predominant factor or degrading agent (photochemical, thermal, chemical, hydrolysis, oxidation, biodegradation). This work was carried out an investigation into the quality of water facilities (river water - RW distilled water - DW and water with nutrients - NW) after the biodegradation of polymeric blends and composites containing low density polyethylene (LDPE), thermoplastic starch (TPS), chitosan (Ch) Coconut fiber (CF). The samples were subjected to biodegradation test water in these media for a period of fifty-two days. After the test period may be seen that mixtures of TPS/Ch and TPS/CF undergone the process of biodegradation, confirmed the almost complete loss of their mass, increased conductivity, in spite of the turbidity values and the consumed oxygen concentration, decrease in the last days of rehearsal. As expected mixtures containing LDPE (LDPE/TPS, LDPE/TPS/Ch and LDPE/TPS/CF) showed less weight loss, and lower turbidity and O₂ consumption in the chemical degradation of organic matter. Comparing the results of different means water, as expected, the results conductivity and pH of the river water (RW) were higher than the values found for the water with nutrients (NW) and distilled water (DW). The turbidity values and concentration of O₂ consumed in the COD for the different blends containing LDPE as shown depended on the diffusion of water in the various polymeric materials and consequently influence the first stage of biodegradation, i.e., water penetration into the material surface attack of the chemical bonds of the amorphous phase and converting long chain of biodegradable polymers into smaller pieces and eventually into soluble fragments.

Keywords: Degradation/ Biodegradation, polymeric mixtures, river water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais rotas de aporte de poluentes nos recursos hídricos.....	<u>6</u>
Figura 2 - Esquema da genérico da biodegradação de polímeros.....	<u>12</u>
Figura 3 - Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno.....	<u>19</u>
Figura 4 - Estrutura química do polietileno de baixa densidade.....	<u>20</u>
Figura 5 - Representação esquemática da estrutura morfológica do PEBD.....	<u>20</u>
Figura 6 - Estrutura química da amilose	<u>22</u>
Figura 7 - Estrutura química da amilopectina	<u>23</u>
Figura 8 - Reação química da desacetilação da quitosana.....	<u>25</u>
Figura 9 - Estrutura química da quitosana.....	<u>25</u>
Figura 10 - Imagem ilustrativa da morfologia do coco.....	<u>26</u>
Figura 11 - Imagem da fibra de coco após ser retirada do fruto.....	<u>27</u>
Figura 12 - Esquema contendo as etapas da metodologia adotada na obtenção e análise das amostras dos filmes poliméricos e das amostras de água.....	<u>38</u>
Figura 13 - Misturador marca Haake Rheomix, modelo 600 mixer com rotores do tipo roller.. ..	<u>39</u>
Figura 14 - Blenda de TPS/Q	<u>39</u>
Figura 15 - Prensa hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL-11	<u>40</u>
Figura 16 - Amostras de PEBD/TPS e TPS.	<u>40</u>
Figura 17 - Sistema experimental utilizado no ensaio de biodegradação, constituído de 30 aquários ligados a uma bomba compressora.. ..	<u>40</u>
Figura 18 - Esquema de como deve ser realizada a amostragem manual em águas superficiais, segundo a NBR 9898 (ABNT, 1987).....	<u>41</u>
Figura 19 - Imagem do rio Valão dos Bois, no município de Seropédica, RJ.	<u>42</u>
Figura 20 - Sistema experimental contendo os diferentes meios hídricos e as amostras dos filmes poliméricos durante o ensaio de biodegradação.	<u>43</u>
Figura 21 - Análises qualitativas e quantitativas das amostras PEBD/TPS/Q, PEBD/TPS/FC, TPS/Q e TPS/FC e das águas de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutrientes (AN).. ..	<u>43</u>
Figura 22 - Curva de calibração obtida para cálculo da DQO	<u>46</u>
Figura 23 - Foto do difratômetro de raios X, marca Rigaku, modelo Mini Flex II.....	<u>47</u>
Figura 24 - Curvas de torque vs tempo das blendas de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q, além da curva do TPS puro.. ..	<u>49</u>
Figura 25 - Curvas de torque vs tempo da blenda de PEBD/TPS e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS/FC, além da curva do TPS puro.....	<u>50</u>
Figura 26 - Curvas de torque vs tempo das blendas de TPS/Q, além da curva do TPS puro.....	<u>51</u>

Figura 27 - Curvas de torque vs tempo dos compósitos poliméricos de TPS/FC, além da curva do TPS puro.....	51
Figura 28 - Curvas de DRX dos polímeros puros.....	52
Figura 29 - Curvas de DRX das blendas de TPS, TPS/Q e dos compósitos poliméricos de TPS/FC, com variação da proporção da quitosana e da fibra de coco.	53
Figura 30 - Curvas de DRX das blendas de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS/FC, com variação da proporção da quitosana e da fibra de coco.....	54
Figura 31 - Variação de massa das amostras no período de 02 e 24 horas (ASTM-D570).....	56
Figura 32 - Variação de massa durante os dias de ensaio na água do rio (AR).....	57
Figura 33 - Variação de massa durante os dias de ensaio na água destilada (AD)..	57
Figura 34 - Variação de massa durante os dias de ensaio na água com nutrientes (AN).....	58
Figura 35 - Variação de massa das amostras após o ensaio de biodegradação nos três meios hídricos (AR, AD e AN).	Erro! Indicador não definido. 59
Figura 36 - Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de TPS, TPS/Q e TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água de rio (AR).....	60
Figura 37 - Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água de rio (AR).	61
Figura 38 - Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de TPS, TPS/Q e TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água destilada (AD)	62
Figura 39 - Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água destilada (AD)..	62
Figura 40 - Curvas de DRX dos compósitos poliméricos de TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água com nutrientes (AN)..	63
Figura 41 - Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água com nutrientes..	64
Figura 42 - Variação da condutividade elétrica da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e PEBD/TPS (50/50%).....	65
Figura 43 - Variação de condutividade elétrica da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%).....	66
Figura 44 - Variação de condutividade elétrica da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%) .	66
Figura 45 - Variação de condutividade elétrica da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%) .	67
Figura 46 - Variação de condutividade elétrica da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%)	67

Figura 47 - Variação de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e PEBD/TPS (50/50%).....	68
Figura 48 - Variação de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%)	69
Figura 49 - Variação de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%).....	69
Figura 50 - Variação de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%)	70
Figura 51 - Variação de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%).	70
Figura 52 - Aspecto inicial da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente	71
Figura 53 - Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 27/09	72
Figura 54 - Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 03/10	72
Figura 55 - Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 09/10.	72
Figura 56 - Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 19/10.	73
Figura 57 - Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 29/10.	73
Figura 58 - Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 08/11	73
Figura 59 - Aspecto inicial da água destilada contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente	74
Figura 60 - Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 07/10.	74
Figura 61 - Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 29/10	75
Figura 62 - Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 08/11	75
Figura 63 - Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente	76
Figura 64 - Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 07/10	76
Figura 65 - Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 29/10.	76
Figura 66 - Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS(100%), respectivamente, do dia 08/11.	77
Figura 67 - Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e PEBD/TPS (50/50%).....	77
Figura 68 - Aspecto inicial da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente	78

Figura 69 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 27/09.	78
Figura 70 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 03/10.	78
Figura 71 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 09/10.	79
Figura 72 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 19/10.	79
Figura 73 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 29/10.	79
Figura 74 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 08/11.	80
Figura 75 - Aspecto inicial da água destilada contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente.	80
Figura 76 - Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 07/10.	81
Figura 77 - Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 29/10.	81
Figura 78 - Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 08/11.	81
Figura 79 - Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente.	82
Figura 80 - Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 07/10.	82
Figura 81 - Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 29/10.	82
Figura 82 - Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 08/11.	83
Figura 83 - Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%).	83
Figura 84 - Aspecto inicial da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente.	84
Figura 85 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 27/09.	84
Figura 86 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 03/10.	84
Figura 87 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 09/10.	85
Figura 88 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 19/10.	85
Figura 89 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 29/10.	85
Figura 90 - Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 08/11.	86
Figura 91 - Aspecto inicial da água destilada contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente.	86

Figura 92 - Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 07/10	87
Figura 93 - Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 29/10	87
Figura 94 - Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 08/11	87
Figura 95 - Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente	88
Figura 96 - Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 07/10.	88
Figura 97 - Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 29/10	88
Figura 98 - Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 08/11.	89
Figura 99 - Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%).....	89
Figura 100 - Aspecto inicial da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente.....	90
Figura 101 - Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 07/10.....	90
Figura 102 - Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 29/10.....	90
Figura 103 - Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 08/11.....	91
Figura 104 - Aspecto inicial da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente.....	91
Figura 105 - Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 07/10.....	92
Figura 106 - Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 29/10.....	92
Figura 107 - Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 08/11.....	92
Figura 108 - Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente.....	93
Figura 109 - Aspecto da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 07/10.....	93
Figura 110 - Aspecto da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 29/10.....	93
Figura 111 - Aspecto da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 08/11.....	94
Figura 112 - Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%).	94
Figura 113 - Aspecto inicial da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente.....	95
Figura 114 - Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 07/10.....	95

Figura 115 - Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 29/10.....	96
Figura 116 - Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 08/11.....	96
Figura 117 - Aspecto inicial da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente.....	96
Figura 118 - Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 07/10.....	97
Figura 119 - Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 29/10.....	97
Figura 120 - Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 08/11.....	97
Figura 121 - Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente.....	98
Figura 122 - Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 07/10.....	98
Figura 123 - Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 29/10.....	99
Figura 124 - Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 08/11.....	99
Figura 125 - Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%)	100
Figura 126 - Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e PEBD/TPS (50/50%).....	101
Figura 127 - Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%).....	102
Figura 128 - Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%).....	102
Figura 129 - Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%).	103
Figura 130 - Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%).....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das blendas e dos compósitos poliméricos, de acordo com as proporções de amido e PEBD.....	39
Tabela 2 - Alíquotas da solução padrão para obtenção da curva de calibração.	46

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AD - água destilada
AFL - amido de fruto-do-lobo
ALB - amido de lírio-do-brejo
AN - água com nutriente
AR - água de rio
ASTM - American Society for Testing and Materials
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEQ – Departamento de Engenharia Química
DQO - Demanda Química de Oxigênio
DRX - Difratômetro de raios-X
FC - fibra de coco
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
LQM - Limite de quantificação do método
MO - matéria orgânica
NBR - Norma Brasileira
ND - não detectado
NTU – Nephelometric Turbidity Unit
PCL - policaprolactona
PE - polietileno
PEAD - polietileno de alta densidade
PEBD - Polietileno de baixa densidade
Ph - Potencial hidrogeniônico
PHAs - polihidroxialcanoatos
PHBV - poli(hidroxibutirato-co-valerato)
PLA - poliácido lático
PVOH - álcool polivinílico
Q - quitosana
Tg - temperatura de transição vítrea
Tm - temperatura de fusão
TPS - amido termoplástico
UERJ – Universidade Estadual do Rio de Janeiro
UFRRJ – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
UJT - unidade Jackson de turbidez
UNT - unidade nefelométrica de turbidez

SUMÁRIO

1. MOTIVAÇÃO.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Qualidade das águas.....	5
3.2. Poluição de água.....	5
3.2.1. Tipos de poluição.....	6
3.2.1.1. Poluição natural.....	6
3.2.1.2. Poluição industrial.....	7
3.2.1.3 Poluição urbana.....	7
3.2.1.4 Poluição agropastoril.....	7
3.3. Micro-organismos presentes na água.....	7
3.3.1. Tipos de microorganismos.....	8
3.3.1.1 Ambientes de água doce.....	8
3.4. Crescimento de microorganismos.....	9
3.5. Biodegradação de polímeros.....	10
3.5.1. Biodeterioração de polímeros.....	13
3.6. Blendas poliméricas.....	13
3.6.1. Blendas poliméricas biodegradáveis.....	14
3.7. Materiais compósitos.....	16
3.8. Polietileno (PE).....	18
3.8.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD) e suas características.....	19
3.9. Amido.....	20
3.9.1. Amido termoplástico (TPS).....	23
3.9.2. Hidrossolubilidade do amido termoplástico (TPS).....	24
3.10. Quitina e quitosana.....	24
3.11. Fibra de coco (celulose).....	26
3.12. Medidas de poluição de água.....	27
3.12.1 Condutividade.....	27
3.12.2. Turbidez.....	28
3.12.3. Potencial hidrogeniônico (pH).....	29
3.12.4. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO).....	30
4. OBJETIVO GERAL.....	34
4.1 Objetivos Específicos.....	34
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	35
5.1 Materiais.....	35
5.2 Equipamentos utilizados.....	35
5.3 Metodologia.....	37
5.3.1 Preparo dos filmes poliméricos.....	37
5.3.2 Ensaio de biodegradação - Sistema experimental (aquários).....	40
5.3.2.1. Soluções utilizadas para a limpeza dos aquários.....	40
5.3.3. Amostragem das águas do Rio Valão dos Bois, Município de Seropédica, RJ.....	41
5.3.3.1. Procedimento da coleta.....	41
5.3.4. Preparo da água com nutrientes.....	42

5.3.5	Preparo do experimento de biodegradação.....	42
5.3.6	Ensaio físico-químicos das amostras de água	44
5.3.6.1	Condutividade.....	44
5.3.6.2	pH.....	44
5.3.6.3	Turbidez	44
5.3.6.4	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	44
5.3.6.4.2	Preparo dos tubos.....	45
5.3.6.4.3	Digestão e leitura de absorbância.....	45
5.3.6.4.4	Curva de calibração.....	45
5.3.7	Caracterização dos filmes poliméricos.....	46
5.3.7.1	Difração de raio X (DRX).....	47
5.3.7.2	Absorção de água - ASTM-D570.....	47
5.3.7.3	Variação de massa dos filmes poliméricos - Ensaio de biodegradação.....	48
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
6.1	Preparo das blendas de TPS, TPS/Q, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e dos compósitos poliméricos de TPS/FC e PEBD/TPS/FC no reômetro de torque.....	49
6.2	Caracterização dos materiais poliméricos antes do ensaio de biodegradação.....	51
6.2.1	Caracterização dos materiais poliméricos por difração de raios-x (DRX).....	52
6.2.1.1	Curvas de DRX do PEBD e dos biopolímeros puros: amido, quitosana... e fibra de coco.....	52
6.2.1.2	Curvas de DRX das blendas e dos materiais compósitos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC.....	53
6.2.2	Absorção de água pelos materiais poliméricos ASTM-D570.....	55
6.3	Análise dos materiais poliméricos após o ensaio de biodegradação.....	56
6.3.1	Variação da massa dos materiais poliméricos após o ensaio de biodegradação.....	56
6.3.2	Caracterização dos materiais poliméricos por difração de raios-X (DRX) após o ensaio de biodegradação.....	59
6.3.2.1	Curvas de DRX das blendas e dos materiais compósitos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC em água de rio (AR).....	60
6.3.2.2	Curvas de DRX das blendas e dos materiais compósitos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC em água destilada (AD).....	61
6.3.2.3	Curvas de DRX das blendas e dos materiais compósitos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC em água com nutrientes (AN).....	63
6.4	Análise físico-química dos meios hídricos após submissão ao ensaio de biodegradação.....	64
6.4.1	Condutividade.....	64
6.4.2	Potencial Hidrogeniônico (pH).....	68
6.4.3	Turbidez.....	71
6.4.4	Demanda Química de Oxigênio.....	100
7	CONCLUSÕES.....	105
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108
ANEXOS.....	118

1. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Blendas e compósitos poliméricos de biopolímeros são muito aplicados como materiais biodegradáveis, principalmente em embalagens, e já foram investigados quanto a biodegradação em diferentes tipos de solo e meios hídricos, porém existem poucos estudos quanto a sua influência na qualidade físico-química do meio hídrico o qual esses materiais são expostos. Deste modo, esta pesquisa se propõe a vincular a biodegradação de blendas e compósitos poliméricos contendo (amido, quitosana e fibra de coco) com a qualidade físico-química de diferentes ambientes aquosos utilizados no ensaio de biodegradação.

2. INTRODUÇÃO

A qualidade da água de rios e de lagos está relacionada com as propriedades físicas, químicas e biológicas, intrínsecas de cada bacia hidrográfica. A configuração do espaço físico e do formato da ocupação humana pode causar alterações na dinâmica de nutrientes e na matéria orgânica presente na massa de água. Esses fatores influenciam diretamente em toda a cadeia dos seres vivos presentes no ecossistema (KNAPIK et al., 2009).

Hoje, não se pode considerar a Terra como um ecossistema não-antrópico, até mesmo para os oceanos e a atmosfera que podem sofrer os efeitos das atividades humanas. Durante o ciclo da água, a água passa por mudanças na sua qualidade. Isso ocorre em condições naturais, por causa das inter-relações dos componentes do sistema ambiental, onde os recursos hídricos são influenciados por sua utilização para suprir as demandas dos centros urbanos, industriais, de agricultura, e pelas alterações do solo, urbano e rural (SETTI et al., 2001).

A qualidade da água está relacionada com o impacto antropogênico sobre os recursos hídricos e sua disponibilidade, e seu estudo é essencial para avaliar as possibilidades de uso. O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA tem regulamentado (resoluções 357 de 2005 e 396 de 2008) o uso de corpos hídricos, a partir do quadro dos limites dos padrões de qualidade. Certas análises podem classificar a adequação de água potável, de recreação, para a indústria e a agricultura (SOUZA et al., 2012).

A poluição das águas por hidrocarbonetos pode ser um ambiente propício à presença de microrganismos potencialmente degradadores de uma variedade de moléculas recalcitrantes liberadas no meio, incluindo polímeros (FARIA e FRANCHETTI, 2010).

Os filmes biodegradáveis compõem parte importante do cenário da pesquisa nacional e internacional, com trabalhos importantes com foco na caracterização, formulação e aplicação destes materiais poliméricos. Existem grandes possibilidades de utilização desses materiais em sistemas de embalagens biodegradáveis à base de amido, em especial na área de alimentos, devido ao seu baixo custo e abundância, no entanto, a produção de embalagens exclusivamente de amido não é viável devido à sua higroscopicidade e baixa flexibilidade, o que torna estes materiais sensíveis ao contato direto com a água e quebrações (FARIA et al., 2012).

A aplicação de plásticos sintéticos tem se tornado cada vez mais frequente na sociedade moderna pelas suas propriedades, facilidade de processamento, versatilidade de uso, preço e durabilidade. (MELO, 2008). Porém, pelo fato de algumas de suas aplicações serem de descarte rápido, esses materiais geram um acúmulo de resíduos sólidos no meio ambiente, que é potencializado devido ao seu longo período de degradação (FERREIRA, 2007).

Com o intuito de minimizar esses problemas, a utilização de blendas poliméricas biodegradáveis, nos últimos anos, adquiriram particular importância na obtenção de novos materiais com uma vasta gama de propriedades desejáveis, além de proteger o meio ambiente, reduzindo a quantidade de resíduos plásticos (TAKORE et al., 2001).

Blendas biodegradáveis ou compósitos poliméricos obtidos a partir da mistura de polímeros biodegradáveis e sintéticos não-biodegradáveis, podem efetivamente reduzir o volume de resíduos de plásticos a partir da sua degradação parcial. Tais misturas são mais aplicadas do que os polímeros completamente biodegradáveis devido às vantagens econômicas e melhores propriedades, transmitidas por meio da presença do polímero comercial utilizado como um componente de mistura (TAKORE et al., 2001).

Os materiais de origem orgânica, incluindo polímeros naturais têm uma tendência inerente para degradação. A presença de grupos oxidáveis ou hidrolisáveis nas cadeias desses polímeros, um equilíbrio entre a hidrofiliabilidade e hidrofobicidade e um grau de flexibilidade conformacional da cadeia são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero. Geralmente, os biopolímeros são muito eficientes do ponto de vista ecológico, incluindo os polímeros de fontes renováveis de recursos naturais, tais como amido, celulose e quitosana. Nas misturas desses polímeros, o componente biodegradável acelera o ataque microbiológico devido à sua natureza mais hidrofílica, em comparação com polímeros sintéticos (VASILE 2002; MARCONATO e FRANCHETTI, 2006; MELO, 2008; AZAHARI et al, 2011).

Filmes poliméricos feitos a partir de amido puro são frágeis e pouco flexíveis e têm pouca adaptação aos processos convencionais para a produção de embalagens, por isso requerem a presença de aditivos nas matrizes poliméricas. A questão da rigidez pode ser resolvida pela adição de plastificantes que melhoram as propriedades mecânicas destes filmes. O plastificante deve ser compatível com o biopolímero, dos quais os mais estudados são polióis (glicerol, sorbitol) que interagem com as cadeias de amido. Os efeitos do glicerol ou sorbitol nos filmes biodegradáveis são o aumento da mobilidade molecular e, por conseguinte, uma maior flexibilidade dos filmes. Outro efeito necessário, na presença de plastificantes é o aumento da hidrofiliabilidade e a permeabilidade do vapor de água de filmes laminados, já que a maioria dos agentes plastificantes empregados nos filmes de amido são hidrofílicos (SHIMAZU et al., 2007).

O processo de degradação pode ocorrer nos polímeros biodegradáveis contendo cadeia de estrutura alifática e grupos funcionais hidrolisáveis, sob determinadas condições ambientais (pH, umidade, oxigênio, etc.), mais especificamente, pela ação da enzima hidrolase e subsequente oxidação. Se o polímero não tem grupos funcionais idênticos aos dos grupos éster, pode haver degradação, mas não alcançando a mineralização do polímero, obtendo-se como produtos finais: água, dióxido de carbono ou metano. A superfície polimérica pode ser inerte ao ataque microbiano, atuando apenas como um suporte para o crescimento bacteriano. Esse caminho tem sido muito utilizado para modificar os polímeros de difícil acesso aos micro-organismos (MARCONATO e FRANCHETTI, 2006; MELO, 2008).

A combinação de diferentes tipos de efeitos ambientais pode causar deterioração rápida ou lenta, a qual depende do fator predominante ou do agente degradante (fotoquímica, térmica, química, hidrólise, oxidação, biodegradação).

Mecanismos de degradação em diferentes ambientes (solo, ambiente marinho, sedimentos, aterros sanitários, biodigestores de compostagem de resíduos, etc.) são específicos para cada agente de degradação, sozinho ou acoplado. A biodegradação pode ocorrer sob condições aeróbias ou anaeróbicas do processo de foto-oxidação, fotodegradação, oxidação e hidrólise (VASILE, 2002).

Durante a degradação, a massa do material pode sofrer alterações, e estas alterações podem ser monitoradas por comparação do peso antes e após o período de degradação (AZEVEDO e REIS, 2004).

Neste estudo, filmes obtidos a partir de amido termoplástico (TPS), blendas de amido termoplástico/quitosana (TPS/Q), polietileno de baixa densidade/amido termoplástico (PEBD/TPS), de baixa densidade/polietileno de amido termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q) e compósitos poliméricos de polietileno de baixa densidade/de amido termoplástico/fibras de coco (PEBD/TPS/FC), variando a proporção de fibras de coco ou de quitosana a 0%, 7,5% e 15% m/m foram submetidos ao teste de biodegradação aeróbia em água de rio (AR). Para fins comparativos, a biodegradação destes materiais também foi avaliada em água destilada contendo nutrientes (AN) e água destilada pura (AD) (branco), a fim de verificar a influência da biodegradação dos materiais poliméricos biodegradáveis na qualidade físico-química da água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Qualidade das águas

O crescimento populacional e a produção industrial impulsionados desde a revolução industrial do século XVIII têm gerado crises e conflitos pelo uso de água de boa qualidade, devido às ações humanas que comprometem a sua qualidade.

O intenso uso inadequado da água e a consequente poluição gerada contribuem para agravar a sua escassez e geram, conseqüentemente, a necessidade de acompanhamento das alterações da qualidade da água (RODRIGUES, 2012).

De acordo com Von Sperling (2007) a qualidade de um tipo de água é função das condições naturais e do uso e da ocupação do solo na bacia hidrográfica, devido aos seguintes fatores: condições naturais – mesmo com a bacia hidrográfica preservada nas suas condições naturais, a qualidade das águas é afetada pelo escoamento superficial e pela infiltração no solo, resultantes da precipitação atmosférica. A interferência do homem, de uma forma concentrada, como na geração de despejos domésticos ou industriais, ou de uma forma dispersa, como na aplicação de defensivos agrícolas no solo, contribui na introdução de compostos na água, afetando a sua qualidade (GONÇALVES, 2009).

3.2. Poluição de água

A poluição de águas naturais por contaminantes biológicos e químicos é um problema mundial. Há poucas áreas povoadas, seja em países desenvolvidos ou não, que não sofrem de alguma forma com a poluição das águas (BAIRD; CANN, 2011). Porém, segundo Giordano (2004), não há distinção entre contaminação e poluição. Este autor define especificamente a poluição hídrica como qualquer alteração física, química ou biológica da qualidade de um corpo hídrico, capaz de ultrapassar os padrões estabelecidos para a classe, conforme o seu uso preponderante.

Embora vários esforços tenham sido feitos para reduzir as emissões decorrentes das atividades humanas, é praticamente impossível evitar contaminações ambientais. A contaminação ocorre quando alguma substância estranha ao meio está presente. A poluição é a alteração de alguma qualidade ambiental a qual a comunidade exposta é incapaz de neutralizar os efeitos negativos, sendo algum tipo de risco identificado.

Uma classificação das fontes de poluição pode ser:

- Fontes pontuais ou localizadas

Quando o lançamento da carga poluidora é feito de forma concentrada, em determinado local. Exemplos: redes de efluentes domésticos e industriais, derramamentos acidentais, atividades de mineração.

- Fontes não-pontuais ou difusas

Quando os poluentes alcançam um manancial de modo disperso, não se determinando um ponto específico de introdução. Exemplos: práticas agrícolas, deposições atmosféricas, trabalhos de construção, enxurradas em solos (PEREIRA, 2004; ROCHA et al., 2009; MOTA, 1997).

A Figura 1 apresenta as principais fontes de poluição dos recursos hídricos.



Figura 1. Principais rotas de aporte de poluentes nos recursos hídricos.

O desenvolvimento econômico e a melhoria nos padrões de vida da sociedade levaram ao aumento na utilização de novos materiais (PEREIRA, 2004).

Grande parte dos compostos orgânicos é biodegradável, ou seja, após mineralização eles se tornam inorgânicos. Entretanto, há várias exceções quando se trata de compostos sintetizados industrialmente, os quais não são biodegradáveis. Tais compostos são biologicamente resistentes e não podem servir de alimento aos seres vivos, nem mesmo às bactérias. Por não serem digeridos por micro-organismos, eles não são decompostos biologicamente. É o caso da maioria das substâncias plásticas de grande utilização doméstica e industrial (ROCHA, et al., 2009).

3.2.1. Tipos de poluição

As causas da poluição das águas são evidentes e pertencem a fatores diferentes. Basicamente as causas originam-se de quatro tipos de fontes. A primeira está relacionada à poluição natural; a segunda está relacionada ao alto grau de urbanização aliado à falta de saneamento básico; a terceira provém do desenvolvimento da indústria e seus despejos complexos, com os mais variados poluentes, e a quarta razão está relacionada à necessidade de uma maior produção agrícola que resulta numa carga mais pesada,

transportada pelas águas, de pesticidas e fertilizantes. O resultado disso tudo é um alastramento da poluição não só em rios, riachos, lagos e ao longo das praias, mas também nas fontes naturais subterrâneas (ARAÚJO, 1997; DERISIO, 2000; PEREIRA, 2004).

3.2.1.1. Poluição natural

Trata-se de um tipo de poluição não associada à atividade humana, causada por:

- chuvas e escoamento superficial;
- salinização;
- decomposição de vegetais e animais mortos.

Este tipo de poluição costuma fugir ao alcance de medidas controladoras diretas, o que justifica a não realização de um levantamento específico para o caso.

3.2.1.2 Poluição industrial

Constitui-se de resíduos líquidos gerados nos processos industriais de uma maneira geral. É quase sempre o fator mais significativo em termos de poluição. As principais indústrias poluidoras são as seguintes:

- papel e celulose;
- refinarias de petróleo;
- usinas de açúcar e álcool;
- siderúrgicas e metalúrgicas;
- químicas e farmacêuticas;
- abatedouros e frigoríficos;
- têxteis;
- curtumes.

3.2.1.3. Poluição urbana

É proveniente dos habitantes de uma cidade, que geram esgotos domésticos, lançados direta ou indiretamente nos corpos d'água. É um tipo de fonte que dispõe de tecnologia de controle.

3.2.1.4 Poluição agropastoril

Poluição decorrente de atividades ligadas à agricultura e à pecuária através de defensivos agrícolas; de fertilizantes; de excrementos de animais e de erosão. Este tipo

de fonte é de difícil controle e necessita de um esquema de conscientização elevado, de modo a se obter resultados positivos.

Além desses quatro tipos, existe e deve ser considerada a poluição acidental, decorrente de derramamentos de materiais prejudiciais à qualidade das águas. Essa poluição, em caso de acidentes, pode ocorrer tanto na fase de produção como nas operações de transportes que é, aliás, onde este tipo mais acontece. As ações de controle, neste caso, são de emergência, mas é imprescindível uma preparação baseada na experiência existente, aliada a medidas de caráter preventivo (DERISIO, 2000).

3.3. Micro-organismos presentes na água

As águas naturais podem servir como habitat para muitos micro-organismos. Elas podem ser habitat de água doce, como: lagos, açudes, nascentes, pântanos e rios; habitat marinho (os oceanos); ou habitat de estuários, a região entre as fontes de água doce e de oceanos (PELCZAR et al., 2005; ABELHO, 2012).

Em comparação com a taxa de difusão no ar, o oxigênio difunde-se na água a uma taxa lenta; esta característica é uma das mais importantes na definição das características da água como um ambiente para o crescimento e o funcionamento microbiano. Depois de dissolvido na água, o oxigênio pode ser mais rapidamente usado pelos microrganismos do que a taxa a que é reposto: criação de zonas anaeróbias.

3.3.1 Tipos de micro-organismos

Os tipos de micro-organismos encontrados em um ambiente aquático são, de forma ampla, determinados pelas condições físicas e químicas que prevalecem naquele ambiente. Essas condições ambientais variam de um extremo a outro em relação a fatores como temperatura, luminosidade, pH e nutrientes (REBOLA, 2004; PELCZAR et al., 2005; NOGUEIRA et al., 2009).

Os micro-organismos no ambiente aquático podem ocorrer em todas as profundidades, variando da superfície ao fundo das valetas dos oceanos. A camada superior – especialmente a película da superfície – e o sedimento do fundo contêm um grande número de micro-organismos, particularmente em águas profundas.

A coleção de vida microbiana que flutua e se movimenta na região superficial dos pântanos, lagos e oceanos, é denominada plâncton. A população de plâncton pode ser primariamente formada de alga e cianobactéria (fitoplâncton) ou pode consistir predominantemente em protozoários e outros seres vivos microscópicos (zooplâncton). Os micro-organismos fototróficos são considerados como o plâncton mais importante porque são produtores primários de matéria orgânica por meio da fotossíntese.

Uma variedade de condições, como luz solar, ventos, maré, correnteza, nutrientes e ingestão pelas formas superiores, pode afetar o número e os tipos de organismos na população do plâncton.

Os micro-organismos que habitam o fundo de um corpo de água são chamados organismos bênticos e são referidos coletivamente como bentos. A zona bêntica é a região mais rica de um sistema aquático em termos de número e tipos de micro-organismos (PELCZAR et al., 2005; NOGUEIRA et al., 2009).

3.3.1.1. Ambientes de água doce

Os ambientes de águas correntes (lóticos) e os de águas paradas (lênticos) têm características diferentes (PELCZAR et al., 2005; MOTA, 2009).

Nos ambientes lóticos, as águas correntes, agitadas, são ricas em oxigênio, mas pobres em plâncton. O oxigênio dissolvido das águas correntes origina-se, principalmente, da superfície, provindo, também, da atividade fotossintética dos seres autótrofos (PELCZAR et al., 2005; MOTA, 2009; PEDROZO; KAPUSTA, 2010).

Em ambientes lênticos, a profundidade influi no grau de iluminação e temperatura da massa de água e, conseqüentemente, no teor de oxigênio dissolvido. Na camada superior há uma maior concentração de organismos, devido à produção fotossintética, possível graças à incidência de luz solar. Nas camadas mais profundas é, geralmente, muito baixo o teor de oxigênio, havendo a proliferação de organismos anaeróbios.

No verão, a camada superior (epilímnio) tende a ser mais quente e menos densa do que as regiões inferiores (hipolímnio). No epilímnio constata-se, normalmente, intenso crescimento de algas. No hipolímnio, o teor de oxigênio decresce, podendo ocorrer a liberação de sulfetos de hidrogênio, compostos orgânicos mal cheirosos e compostos reduzidos de ferro, como resultado das condições de anaerobiose. No inverno, a situação é inversa, a temperatura e a densidade da água da camada superior diminuem, podendo ocorrer uma homogeneização da temperatura ao longo da profundidade. A camada superior, mais fria, tende a ir para o fundo, deslocando a camada inferior, e provocando o revolvimento da massa de água (PELCZAR et al., 2005; MOTA, 2009; PEDROZO; KAPUSTA, 2010).

3.4. Crescimento de micro-organismos

As condições ambientais afetam a distribuição de micro-organismos no ambiente aquático (PELCZAR et al., 2005, FREIRE et al., 2007).

- Temperatura

As temperaturas das águas superficiais variam de 0 °C nas regiões polares a 40 °C nas regiões equatoriais. Sob a superfície, mais de 90 % do ambiente marinho está abaixo de 5 °C, uma condição favorável para o crescimento de micro-organismos psicrófilos.

Com relação às diferentes temperaturas, elas podem gerar camadas d'água com várias densidades, que em si formam uma barreira física, impedindo que as camadas de água se misturem, e se a energia do vento não for suficiente para misturá-las, o calor não se distribui uniformemente, criando condições de estabilidade térmica. Quando ocorre este fenômeno, o ecossistema aquático se torna estratificado termicamente. Os estratos formados frequentemente estão diferenciados, físico, químico e biologicamente. A temperatura da água é um fator importante na regulação das características físicas e bióticas dos riachos. E, certamente lagos, lagoas e lagunas se assemelham a essa definição.

A temperatura é um parâmetro importante para o controle de quaisquer tipos de processos. No caso de processos biológicos, as faixas recomendadas situam-se entre 26 e 35°C (GIORDANO; SURERUS, 2015).

- Pressão hidrostática

A pressão hidrostática é a pressão do fundo de uma coluna vertical de água, que aumenta com a profundidade a uma proporção de 1 atmosfera a cada 10 metros.

Organismos barófilos são organismos que não podem crescer na pressão atmosférica normal e requerem alta pressão hidrostática.

- Luz

Muitas formas de vida aquática dependem, direta ou indiretamente, dos produtos metabólicos de organismos fotossintéticos. Os principais organismos fotossintéticos, na maioria dos habitats aquáticos, são as algas e as cianobactérias; o crescimento desses micro-organismos é restrito às camadas superiores de águas através das quais a luz pode penetrar.

- Salinidade

Muitos micro-organismos marinhos são halofílicos, crescem bem em concentrações de 2,5 a 4,0 % de NaCl. Por outro lado, micro-organismos de lagos e rios são geralmente inibidos pelo NaCl em concentrações maiores que 1%.

- Turvação

Quanto maior a turvação da água, menor é penetração de luz e menor será a profundidade da zona fótica, que é a região da camada de água onde ocorre a fotossíntese. Material particulado também serve como superfície à qual os micro-organismos aderem. Muitas espécies de bactérias ligam-se a uma superfície sólida para colonizar; tais bactérias são chamadas epibactérias.

- Concentração Hidrogeniônica (pH)

Os micro-organismos aquáticos geralmente crescem bem em uma faixa de pH de 6,5 a 8,5. O pH da água do mar é de 7,5 a 8,5, e muitos micro-organismos marinhos crescem bem em um meio de cultura com o pH ajustado entre 7,2 e 7,6. Os lagos e rios podem mostrar uma variação mais ampla de pH, dependendo das condições ambientais do local.

- Nutrientes

A quantidade e os tipos de materiais orgânicos e inorgânicos (nutrientes) presentes no ambiente aquático influenciam significativamente o crescimento microbiano. Os nitratos e os fosfatos são constituintes inorgânicos comuns, promovendo o crescimento de algas. Quantidades excessivas de nitratos e/ou fosfatos podem causar um supercrescimento de algas na água, para níveis onde o crescimento maciço esgota o fornecimento de oxigênio da água, sufocando todas as outras vidas aquáticas – processo de eutrofização (PELCZAR et al., 2005, FREIRE et al., 2007).

O lançamento de matéria orgânica, nos rios, proveniente de resíduos sólidos e líquidos, pode provocar desequilíbrios ecológicos. A decomposição da matéria orgânica é feita, inicialmente, por micro-organismos aeróbios, os quais, tendo alimento em abundância, proliferam excessivamente, consumindo o oxigênio dissolvido no meio aquático. Dependendo das características e das vazões do rio e do esgoto, pode ocorrer a autodepuração, com o teor de oxigênio voltando ao estado inicial. Em muitos casos, no entanto, o teor de oxigênio pode reduzir-se a zero ou a valores muito baixos, havendo a morte de organismos aeróbios, surgindo, então, um ambiente onde proliferam os seres anaeróbios (MOTA, 1997; CAMMAROTA, 2013).

Os esgotos industriais podem contribuir com substâncias antimicrobianas quando lançados às águas de estuários e costeiras. O mercúrio e outros metais pesados de esgoto industrial podem inibir o crescimento de alguns micro-organismos, enquanto simultaneamente permitem o crescimento de formas resistentes (ALMEIDA et al., 2001; PELCZAR et al, 2005).

3.5. Biodegradação de polímeros

Os plásticos sintéticos adquiriram um papel de destaque no mundo todo pelas suas propriedades, versatilidade de uso, preço e durabilidade, porém, atualmente, um dos maiores desafios ambientais é a questão da destinação do resíduo sólido, principalmente o setor de embalagens, apontado como um dos principais geradores desses resíduos (MELO et al, 2008; FLEMING et al., 2012).

A grande intensidade da poluição ambiental foi observada e sentida pela sociedade moderna no início dos anos 70, quando começaram a constituir problema os imensos volumes de objetos de plástico, utilizados e descartados aleatoriamente. Muitos dos plásticos descartados diariamente em lixões e corpos d'água exigem mais de 100 anos para a sua degradação total, tendo em vista que sua alta massa molar média e hidrofobicidade dificultam a ação dos micro-organismos e de suas enzimas na superfície do polímero (MELO et al, 2008, BIANCHINI JUNIOR, 2011).

Torna-se essencial a busca de alternativas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais (polímeros sintéticos). Uma das possíveis alternativas é a utilização de polímeros biodegradáveis, que em aterros sanitários chega a atingir 50% de degradação em pouco tempo, transformando-se em gás carbônico e água, sem liberação de resíduos tóxicos (MELO et al, 2008; FLEMING et al., 2012).

Os polímeros podem ser definidos quanto aos mecanismos e características de degradação em quatro termos: biodegradáveis, bioabsorvíveis, bioessorvíveis e bioerodíveis (MATSUI, 2007).

A biodegradação é um processo que consiste na modificação física ou química de um material, causada pela ação de micro-organismos, sob certas condições de calor, umidade, luz, oxigênio e nutrientes orgânicos e minerais adequados. Outra definição geral de biodegradação é: um processo no qual seres vivos, como as bactérias, os fungos e as leveduras, por intermédio de suas enzimas, consomem uma substância como fonte de alimento, transformando-a em outros metabólitos ou chegando à degradação total e produção de CO₂ e H₂O (MANO et al, 2005; MATSUI, 2007; MELO et al, 2008).

Para um polímero ser biodegradável, a cadeia polimérica precisa ser linear, sem ramificações, ou apresentar ligações éster, amida ou acetal, que são susceptíveis de hidrólise enzimática por ação microbiana (MANO et al, 2005).

Se após o processo biodegradativo existir carbono residual considera-se que houve biodegradação parcial ou biotransformação, caso contrário, considera-se que houve mineralização do material.

Tratando-se de polímeros, sugere-se a existência de três fatores principais envolvidos na ação microbiana:

- Efeito biofísico, no qual o crescimento celular causa danos ao polímero;
- Efeito bioquímico, no qual as substâncias produzidas pelos microorganismos agem sobre o polímero;
- Efeito enzimático direto, no qual as enzimas microbianas atacam os componentes do plástico, provocando quebras oxidativas da cadeia polimérica.

Destes, o efeito mais comum do micro-organismo sobre o material polimérico é o biofísico, isto é, a ação biológica provoca mudanças nas propriedades físicas e mecânicas do polímero (MELO et al., 2008).

A biodegradação de polímeros ocorre basicamente por dois mecanismos distintos, dependendo da natureza do polímero e do meio (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; MELO et al., 2008):

- Hidrólise biológica

É a hidrólise catalisada por enzimas hidrolases. Certas enzimas proteolíticas (proteases) catalisam a reação de hidrólise de ligações peptídicas e outras catalisam a hidrólise de ligações éster. Este mecanismo é seguido pela oxidação biológica das cadeias poliméricas (catalisada pelas oxigenases), quebra das mesmas, gerando cadeias menores e bioassimilação destas pelos microorganismos. Este processo ocorre em polímeros contendo hetero-cadeias, tais como a celulose, o amido e os poliésteres alifáticos

(exemplo: polihidroxialcanoatos – PHAs). Os grupos ésteres, destes polímeros são facilmente hidrolisados pela ação enzimática das esterases de fungos.

- Oxidação biológica

É a reação de oxidação, com introdução de grupos peróxidos nas cadeias carbônicas, por ação das monooxigenases e dioxigenases, ocorrendo a quebra das cadeias, seguida de bioassimilação de produtos de baixa massa molar, como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas. Este mecanismo se aplica essencialmente à polímeros de cadeias carbônicas. Esta degradação pode ser controlada pelo uso apropriado de antioxidantes. A bioassimilação começa tão logo forem formados produtos de baixa massa molar no processo de peroxidação.

Em geral, a velocidade de hidrólise dos polímeros é controlada por várias propriedades incluindo estrutura, área superficial e morfologia. A susceptibilidade de polímeros à degradação enzimática é determinada pela relação entre propriedades e estrutura. Os microorganismos secretam enzimas que promovem a cisão da cadeia polimérica em blocos moleculares menores, hidroxiácidos, que são utilizados como fonte de carbono para o crescimento destes microrganismos.

A presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, uma estereoconfiguração correta, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliabilidade e alguma flexibilidade conformacional, são fatores que contribuem para a biodegradação do polímero (MELO et al, 2008; FARIA e FRANCHETTI, 2010).

A biodegradação envolve não só a ação de enzimas como também outros mecanismos de interação entre os microorganismos e a superfície polimérica e pode ser chamada de biodeterioração (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático da biodegradação polimérica sob condições aeróbicas e anaeróbicas (BARDI & ROSA, 2007).

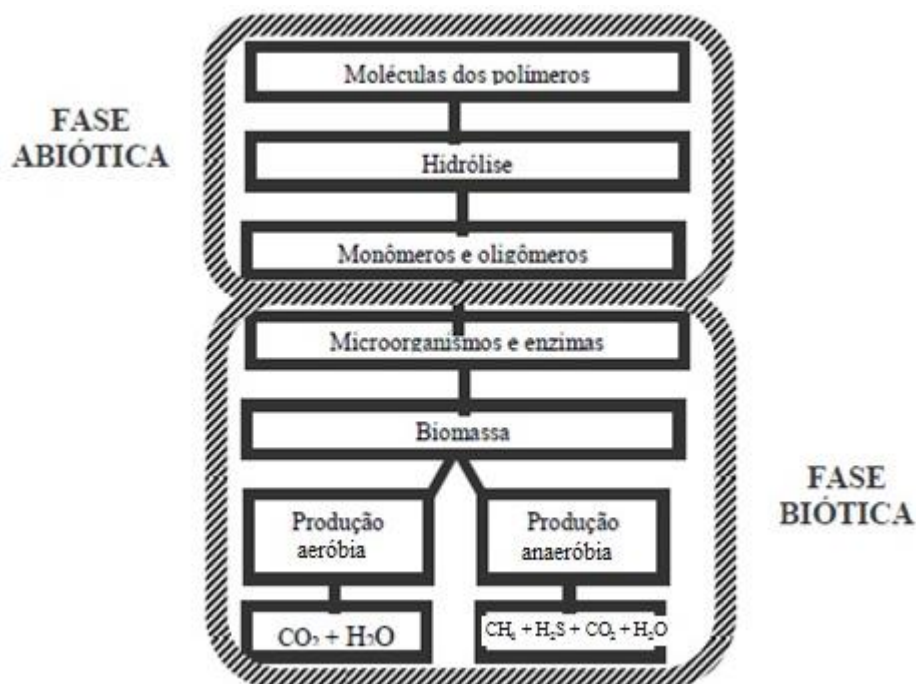


Figura 2. Esquema da genérico da biodegradação de polímeros (BARDI & ROSA, 2007)

3.5.1. Biodeterioração de polímeros

A biodeterioração é um processo interfacial, em que os microrganismos atacam e colonizam as superfícies poliméricas na forma de biofilmes, os quais são uma mistura de microrganismos, água, polissacarídeos e proteínas que, em contato com o polímero sintético, causam algumas modificações, entre elas (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; MELO; AZEVEDO, 2008):

- Cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente;
- Aumento da dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz;
- Ataque ao polímero por enzimas;
- Acúmulo de água e penetração na matriz com filamentos microbianos, causando entumescimento;
- Aumento de condutividade;
- Excreção de pigmentos microbianos lipofílicos que colorem o polímero (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; MELO; AZEVEDO, 2008).

A biodeterioração é considerada um processo complexo, pois depende das condições do meio, dos tipos de microrganismos e da estrutura do polímero propriamente dito. Se o polímero for biodegradável, isto é, com estrutura de cadeias alifáticas e grupos funcionais hidrolisáveis, o processo pode ocorrer, sob certas condições do meio (pH, umidade, oxigênio, etc.), de maneira mais direta por ação de enzimas: hidrólise e subsequente oxidação (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; MELO; AZEVEDO, 2008).

Se o polímero não tiver grupos funcionais, como os ésteres, pode haver deterioração, mas não atinge a fase de mineralização do polímero até os produtos finais: água e dióxido de carbono ou metano.

A superfície polimérica pode ser inerte ao ataque microbiano, sendo apenas um suporte para o crescimento bacteriano.

Os microrganismos podem agir de diferentes maneiras sobre a superfície polimérica: por deposição de material extracelular excretado por eles (“fouling”); por degradação de compostos extraídos (lixiviados) do polímero, tais como, aditivos e monômeros, os quais servem de alimento e manutenção para o biofilme.

As hifas de fungos podem penetrar no material polimérico e provocar diminuição de sua estabilidade mecânica; podem colorir o filme polimérico, ou seja, o biofilme pode conter microrganismos que produzem pigmentos lipofílicos que difundem na superfície da matriz polimérica. Para quantificar a biodegradação/biodeterioração têm sido empregados vários métodos físico-químicos, que ainda não estão totalmente padronizados, pois, em se tratando de interações entre microrganismos e superfícies poliméricas, que são processos complexos, é difícil a padronização dos métodos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; MELO; AZEVEDO, 2008).

3.6. Blendas poliméricas

De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) uma blenda polimérica é a mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros, em que um ou mais polímeros estão dispersos na fase contínua do outro (MANO, 2000; SANTOS, 2011).

Schlemmer (2007) define blenda polimérica como sendo uma mistura física de dois ou mais polímeros, com características constitucionais ou configuracionais diferentes e com baixo grau de ligação química entre si, dando origem a um novo material, normalmente, de propriedades específicas para um determinado uso tecnológico. As propriedades mecânicas de uma blenda composta pelos menos por dois polímeros irão variar com a sua composição (SCHLEMMER, 2007; FERREIRA, 2007).

A grande atenção dada às blendas poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto industrial/comercial, é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento de novas rotas sintéticas. Dessa maneira, as blendas poliméricas são uma versátil solução tecnológica para se obter materiais poliméricos com as mais diversas especificações a um

custo relativamente baixo por meio de combinações de polímeros com as propriedades de interesse (MOTA, 2009).

A preparação de blendas tornou-se uma prática frequente na década de 80. Entre os seus objetivos, estão: reduzir custos, visto que o alto custo é um dos maiores empecilhos na substituição dos polímeros petroquímicos por polímeros biodegradáveis, na área de embalagens; aumentar a taxa de biodegradação; melhorar a processabilidade; obter materiais com propriedades físicas superiores e desenvolver novas técnicas de processamento na área de misturas, dando origem a materiais com aplicações em vários segmentos industriais, como o alimentício, de papel, de adesivos, de embalagens e de petróleo (SCHLEMMER, 2007; MOTA, 2009).

As principais propriedades que, geralmente, se deseja melhorar com o processo de mistura são: resistência ao impacto, resistência térmica, resistência química e resistência ao envelhecimento (FERREIRA, 2007).

A escolha de um par polimérico para a constituição de uma blenda deve, normalmente, obedecer aos critérios de custo, processabilidade e propriedades em questão. Além destes, é importante que sejam analisados aspectos relacionados à estrutura molecular, morfologia, sistema de solventes, condições de mistura, equipamento e necessidade de aditivos. Em relação ao ponto de vista tecnológico, as blendas são normalmente classificadas em compatíveis e incompatíveis. Diz-se que é compatível quando suas propriedades finais apresentam um comportamento aditivo ou sinérgico em relação aos valores apresentados pelos componentes individuais. Já um sistema incompatível é aquele que apresenta valores das propriedades inferiores aos apresentados pelos componentes em separado, tratando-se de um efeito antagônico.

A separação dos polímeros integrantes da blenda polimérica pode ser feita através de processos físicos, como, por exemplo, solubilização e precipitação fracionadas, visto que a interação molecular estabelecida entre as cadeias é predominantemente do tipo secundária (intermolecular) (DE PAOLI, 2008; MOTA, 2009).

3.6.1. Blendas poliméricas biodegradáveis

Devido a atual preocupação mundial em não agredir o meio ambiente, um tipo de blenda que vem merecendo atenção é a mistura de polímero sintético com polímero biodegradável, originando as chamadas blendas biodegradáveis. Acredita-se que o sistema polimérico com a mistura do polímero convencional com o polímero biodegradável possa resultar em um produto com boas propriedades mecânicas, apresentando resistência ao calor, à luz e a umidade, e que, ao ser descartado, possa ser facilmente degradado por microrganismos (FERREIRA, 2007; CASARIN et al., 2013).

A formação de blendas entre polímeros sintéticos com polímeros naturais constitui uma interessante alternativa para reduzir a dependência de materiais não renováveis e reduzir o impacto ambiental gerado pelo descarte após utilização, uma vez que sistemas híbridos de polímeros sintéticos/natural podem apresentar maior biodegradabilidade do que os plásticos sintéticos puros.

Blendas poliméricas contendo quantidades variáveis de amido, proteínas e poliésteres biodegradáveis têm sido estudadas como alternativas para substituir plásticos tradicionais na área de embalagens. Esses materiais são fontes alternativas para reduzir os custos de produção das blendas, mesclando polímeros de custo elevado e comercialmente disponíveis (PEBD, por exemplo) com polímeros de custo reduzido (proteínas e amido) de fontes renováveis (SOUSA, 2012).

Os principais polímeros biodegradáveis são os derivados do amido e dos poliésteres baseados nos ácidos hidroxi-carbônicos. Os produtos derivados de amido são atrativos devido ao baixo custo, enquanto os poliésteres são de interesse pelo fato de serem produzidos por fermentação ou rotas sintéticas acessíveis (PACHEKOSKI *et al.*, 2014)

Várias metodologias foram avaliadas quanto à biodegradabilidade de blendas contendo polímeros biodegradáveis.

Rutkowska *et al.* (2002) estudaram a degradação de polietileno e filmes de polietileno modificado com 5 % e 8 % de amido, e contendo aditivo pró-degradante sob a forma de "master batch" em quantidades de 20%. Essas amostras foram estudadas sob condições marinhas, no mar Báltico e em laboratório, à temperatura ambiente, num meio líquido contendo água do mar com azida de sódio (NaN_3) para avaliar a resistência de polietileno contra hidrólise, durante o período de 20 meses. Esses autores verificaram que houve muito pouca degradação microbiana para misturas de polietileno na água do mar, que foi explicada pelas baixas temperaturas da água do mar, moderada atividade biológica de micro-organismos e baixas quantidades de radiação solar que atingiram os filmes. Os resultados obtidos confirmaram a boa resistência do polietileno puro na água do mar e indicaram que a introdução do aditivo pró-degradante melhorou a biodegradabilidade desta mistura na solução aquosa de água do mar com azida.

Shin *et al.* (2004) estudaram blendas obtidas com policaprolactona (PCL) e o amido termoplástico (TPS). Essas blendas foram preparadas numa extrusora de parafuso duplo, usando o glicerol como plastificante. A biodegradabilidade das misturas aumentou com o aumento do teor de TPS. As misturas com teores de TPS maior do que 50% apresentaram uma taxa de degradação mais maior, em comparação com a celulose e PCL. Este resultado foi atribuído a degradação principalmente do TPS, durante a compostagem, criando buracos o que acelerou a degradação do PCL.

Machado *et al.* (2007) avaliaram as misturas de polietileno de alta densidade (PEAD) e polímeros biodegradáveis: poliácido láctico (PLA), poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e Mater-Bi® (amido termoplástico - TPS) ou PCL com PLA. Essas blendas foram preparadas numa extrusora de rosca dupla, juntamente com o polietileno modificado com anidrido maleico (PE-g-MA), utilizado como compatibilizante. O potencial de biodegradação dessas blendas foi avaliado a partir do teste de crescimento microbiano, usando uma cultura pura de *pseudomonas fluorescens*. Esse teste indicou que a blenda PEAD/PCL apresentou uma menor resistência ao ataque bacteriano do que a mistura de PEAD/PLA, verificada por meio de um maior número de células na superfície da blenda após 10 semanas de incubação. A adição de 30 % de amido na mistura de PEAD/PLA reforçou potencial de biodeterioração, o mesmo não foi observado no caso do PEAD/PCL, mistura contendo apenas 18 % de amido.

Coelho *et al.* (2008) avaliaram a biodegradação da blenda do copolímero poli(β -hidroxibutirato-co-valerato), PHB-HV, que é um termoplástico natural, biodegradável e

biocompatível, e do amido anfótero, na proporção de 75 e 25 % m/m, respectivamente. Seus resultados evidenciaram a biodegradação da blenda em função do tempo, de acordo com os resultados do teste de Sturm, com o aparecimento de grupos carboxílicos terminais, além do aparecimento de nova simetria cristalina na estrutura polimérica.

Pellicano et al. (2009) realizaram um estudo do composto polimérico formado por poli(hidroxibutirato-co-valerato) PHBV (Biocycle[®]), poli(butileno adipato-tereftalato) – Ecoflex[®] e amido de mandioca. Os resultados obtidos indicaram que a adição de amido aumentou a taxa de biodegradação do composto, em relação aos polímeros puros. Neste estudo foi possível obter um material para aplicação à curto prazo, com um custo viável e propriedades físico-mecânicas adequadas.

Mota (2009) estudou as características de duas fontes amiláceas, o amido de frutodo-lobo (AFL) e amido de lírio-do-brejo (ALB), elaborou filmes biodegradáveis com os amidos isolados ou associados com a adição de glicerol como plastificante. A biodegradação dos filmes, utilizando o método de Sturm, ocorreu em aproximadamente 7 dias nas condições analisadas, com presença de alta umidade e húmus.

Azahari et al. (2011) prepararam filmes de álcool polivinílico (PVOH)/ amido de milho. A biodegradabilidade dos filmes foi investigada com base na capacidade de absorção enzimática em água e em solução ácida, bem como o estudo em solo e adubo. Comparado os filmes sem amido de milho com os filmes continham amido de milho, os filmes obtidos com amido foram altamente biodegradados pelas enzimas, tanto na água como no solo.

Miranda (2011) desenvolveu um método de preparo de blendas de amido termoplástico modificado por ácido cítrico e PEBD por extrusão reativa. Os resultados mostraram um aumento significativo da biodegradação do material e redução no custo, quando comparado ao polímero puro, utilizando uma fonte amplamente disponível, o amido e de processamento simples, já empregados pela indústria do plástico.

Uyigue et al. (2012) investigaram a adequação de amido desestruturado (ou pré-gelatinizado) para aumentar a biodegradabilidade do polipropileno. O amido foi extraído de batata-doce e os testes de biodegradação foram realizados em água do mar e em solução salina. Observaram que houve biodegradação das amostras de polipropileno/amido na água do mar, porém o mesmo não foi observável em solução salina.

Embora as blendas biodegradáveis possam apresentar aspectos desfavoráveis, em relação à diminuição de algumas propriedades mecânicas, o seu desempenho vem adquirindo importância nos materiais poliméricos. São econômicas e versáteis, e prometem reduzir o tempo de vida dos plásticos nos aterros, pois apresentam características intermediárias aos polímeros naturais e aos sintéticos convencionais. (FERREIRA, 2007).

3.7. Materiais compósitos

“Segundo IUPAC (2007) *apud* Jaerger (2013), um compósito é um material multicomponente compreendendo domínios de fase múltiplas e diferentes, na qual pelo menos um tipo de domínio é uma fase contínua”. Entretanto, essa definição pode ser

considerada abrangente, pois qualquer tipo de material, como ligas metálicas podem ser classificados dessa forma.

A definição mais apropriada para os materiais compósitos é aquela que leva em consideração suas características físicas. “Um material compósito é aquele que é formado por dois ou mais componentes que, em escala macroscópica, possuem características físicas distintas e que ao serem misturados são unidos a níveis atômicos ou moleculares” (TITA et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2010).

A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica. A fase dispersa pode estar na forma de partículas, fibras e bastonetes, laminas ou plaquetas e pode ser denominada como enchimento ou reforço (JAERGER, 2013).

Diferentes tipos de compósitos com a mesma matriz podem ser obtidos de acordo com o reforço usado. Os reforços podem ser classificados de acordo com suas formas e tamanhos. Os tipos mais comuns são (TUTTLE, 2004):

- Particulados, são esféricos e com diâmetro de acordo com 1 a 100 μm ;
- Filetes, com comprimento de até 10 mm;
- Fibras pequenas, filamentos com comprimento entre 10 a 200 mm;
- Fibras contínuas, filamentos com comprimentos acima de 200 mm.

Os reforços possuem a função de melhorar as propriedades dos polímeros. Um polímero reforçado possui algumas propriedades muito superiores a matriz polimérica. A alta resistência do compósito é dependente das forças de van der Waals interfaciais. Essas interações são reforçadas pela presença de grupos funcionais polares no polímero e pelo tratamento da superfície de enchimento (JAERGER, 2013).

A obtenção de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais exige condições específicas quanto ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, podendo haver a formação de aglomerados de fibras. Para que o reforço e a matriz atuem conjuntamente em uma determinada aplicação, o contato interfacial tem que ser adequado. Muitos trabalhos indicam a modificação superficial das fibras in natura para aumentar a energia superficial, antes de ser incorporada como reforço em matrizes poliméricas visando melhorar à compatibilidade entre fibra e matriz (OLIVEIRA; MULINARI, 2014).

A utilização de fibras vegetais em substituição de fibras sintéticas é uma escolha muito importante, pelo fato da fibra ser biodegradável (coco, piaçava, juta, abacaxi e sisal) apresentar baixo custo em relação as fibras sintéticas, ser uma fonte renovável e provocar um menor impacto ao meio ambiente. As fibras vegetais possuem menor densidade do que as fibras sintéticas e causam menor desgaste aos equipamentos de processamento de compósitos (BEDIN, 2014).

Os processos de mistura e de formulação dos compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras vegetais são principalmente realizados em duas etapas. A primeira etapa é feita a incorporação das fibras à matriz. Já na segunda etapa, o compósito é moldado na forma do produto final (BEDIN, 2014).

Para se formular um compósito de matriz polimérica e de fibras vegetais, a compatibilidade entre eles possui um papel determinante nas propriedades finais do compósito, pois é através da interface que ocorre a transferência de carga da matriz para a fibra. Quando há uma má interação fibra/matriz, a interface é a região mais fraca do material, local onde ocorre a falha, que acaba comprometendo o reforço do compósito, devido à transferência ineficiente de esforços na interface fibra/matriz (BEDIN, 2014).

A matriz polimérica é responsável pela distribuição da tensão aplicada ao compósito, porém as fibras naturais degradam em temperaturas elevadas, portanto a escolha do polímero é limitada principalmente pela temperatura necessária ao processamento, pois é necessário a escolha de uma matriz polimérica e de um tipo de fibra natural que não degrade em seu processamento. De acordo com a disponibilidade, baixo custo e facilidade de processamento a temperaturas não tão elevadas, a matriz polimérica mais utilizada é o polietileno (BEDIN, 2014).

3.8. Polietileno (PE)

O polietileno (PE) é o material plástico mais conhecido em todo o mundo devido à sua ampla aplicabilidade. Este polímero é muito utilizado na fabricação de utensílios domésticos, brinquedos, garrafas e principalmente na confecção de embalagens em função de sua boa resistência química e térmica e por sua não toxicidade, o que possibilita o contato direto com alimentos (LEGUENZA, 1999).

Os diferentes tipos de polietileno são polímeros parcialmente cristalinos, flexíveis, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa de fases: amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e estão dobradas em “zig-zag”, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes (COUTINHO et al., 2003).

Esses polímeros possuem cadeias moleculares longas ligadas por forças atrativas de van der Waals, relativamente fracas, promovendo a cristalinidade dos materiais. Sob aquecimento, estas forças se enfraquecem e ele se torna macio e flexível, e ao ser resfriado, volta a solidificar e orientar suas cadeias. Este ciclo térmico pode ser repetido quase que indefinidamente e a maior vantagem disso é a capacidade de processamento. A desvantagem é que suas propriedades são sensíveis ao calor (BORRELLY, 2002).

A cristalinidade é um fator indispensável no que se diz respeito à biodegradação de compostos orgânicos. Devido à sua cristalinidade o polietileno possui uma baixa tendência à biodegradação, tendo em vista que esta é uma propriedade que influencia diretamente na velocidade de biodegradação. Polímeros amorfos tendem a degradar mais rapidamente, pelo menor empacotamento das cadeias (ROSA et al., 2003; ROGRIGUES, 2004).

Devido à natureza parafínica, a alta massa molar e a estrutura parcialmente cristalina, os compostos etilênicos são inertes face à maioria dos produtos químicos e considerados não tóxicos. Estes polímeros são parcialmente solúveis em todos os solventes em temperaturas abaixo de 60 °C, no entanto, dois fenômenos podem ser observados: a interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, e o aparecimento de cor ou, com o tempo, a completa degradação do material, e a interação

com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material (NEVES, 1999; FERREIRA, 2007; MIRANDA, 2011).

Os polietilenos são produzidos através da polimerização por adição do etileno. Atualmente, a maior parte do etileno é proveniente do petróleo por meio do craqueamento da nafta que é oriunda do refino do petróleo, porém também pode ser obtido do gás natural ou gás de petróleo (COUTINHO *et al.*, 2003). Além disso, recentemente no Brasil, o etileno está sendo obtido através do etanol para a produção do polietileno de fonte renovável (BRITO *et al.*, 2011).

A degradabilidade dos polietilenos de alta e baixa densidades (PEAD e PEBD) em ambientes naturais apresenta sérias preocupações devido às suas baixas taxas de degradação em condições naturais, bem como o perigo que representam para água doce e animais marinhos. A exposição prévia de PEs em radiações do tipo UV promove degradação do polímero. Acredita-se que os aditivos de polímeros, tal como amido, antioxidantes, agentes corantes, e plastificantes podem alterar a biodegradabilidade dos os polímeros de origem (GU, 2003).

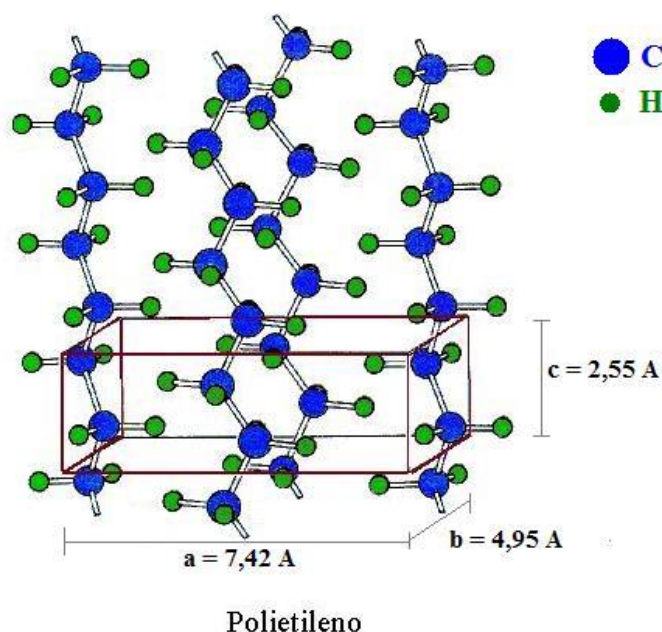


Figura 3. Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno (LEGUENZA, 1999; WASILKOSKI, 2002; MIRANDA, 2011).

3.8.1. Polietileno de baixa densidade (PEBD) e suas características

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é obtido em condições de alta pressão e alta temperatura por um processo de polimerização por radicais livres. A polimerização aleatória do polietileno nessas condições produz um polímero ramificado de longas moléculas com cadeia principal de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias. Como estas ramificações não podem ser bem acomodadas na rede cristalina, estes polietilenos ramificados têm menor cristalinidade

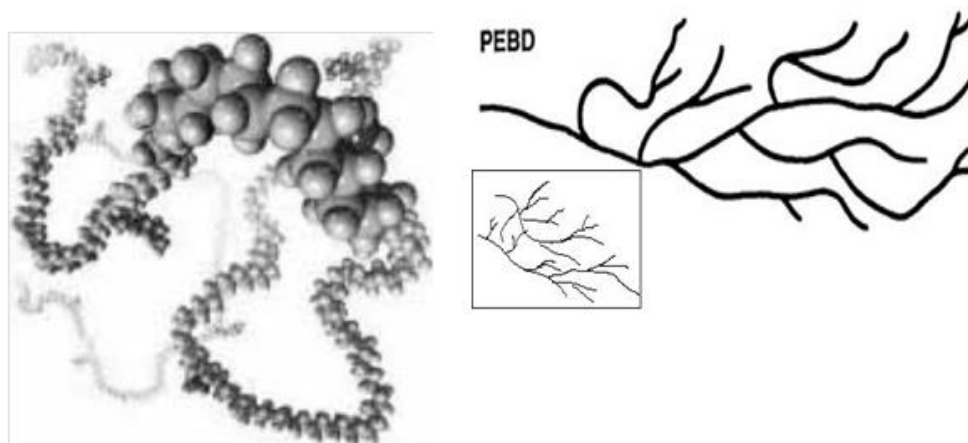


Figura 5. Representação esquemática da estrutura morfológica do PEBD (Fonte: COUTINHO et al., 2003; <http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp>).

3.9. Amido

O amido é o polímero natural mais abundante depois da celulose, encontrado em variados climas, regiões e culturas agrícolas. O milho, o trigo, a batata e a mandioca são as suas fontes mais importantes. É armazenado nas células vegetais em estruturas denominadas amiloplastos, envolvidas por uma matriz proteica, o estroma, na forma de grânulos que se apresentam em diversas formas e dimensões. O amido é classificado como um polissacarídeo composto essencialmente pela mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina. Esses polissacarídeos podem apresentar proporções variadas dependendo da procedência da espécie vegetal. As proporções de amilose e amilopectina variam também de acordo com o grau de maturação das plantas, e influenciam na viscosidade e poder de gelificação do amido (LEDRA, 2009; MALI et al., 2010; BRITO et al., 2011). Há diversos tipos de amido variando não apenas o tamanho quanto às características químicas, moleculares, quantidade e tipo dos constituintes. São, também, localizados em diferentes regiões de uma mesma planta, como nas raízes, folhas e frutos. O tamanho e a forma dos grânulos do amido são característicos de cada tipo botânico (MIRANDA, 2011).

O amido é um polímero natural de baixo custo e renovável. A molécula de amido tem dois importantes grupos funcionais: o grupo $-OH$ que são suscetíveis a reações de substituição, e a ligação glicosídica $C-O-C$ que é suscetível à quebra de cadeia. O grupo hidroxila da glicose tem caráter nucleofílico. Através das reações com esses grupamentos, podem ser obtidas várias modificações nas propriedades. A reticulação e a ligação de hidrogênio mudam a estrutura da cadeia, aumentando a viscosidade, e reduzindo a retenção de água e consequentemente, aumentando a resistência ao cisalhamento (FERREIRA, 2007; SCHLEMMER, 2007).

Os grânulos do amido são formados por lamelas intercaladas de fases amorfas e cristalinas, que se sobrepõem ao redor de um ponto central de crescimento. As camadas que o circundam são resultantes da deposição de amido de diferentes graus de hidratação, para tanto, a parte central chamada de hilo é o maior ponto de hidratação do grânulo (MIRANDA, 2011).

A estrutura dos grânulos de amido é cristalina, com as moléculas arrumadas de maneira a formar cristais radialmente orientados. É este arranjo que causa o fenômeno da birrefringência. Em baixas temperaturas, sofre retrogradação. Quando sofre resfriamento até temperatura inferior a 10°C, ocorre uma reorganização das ligações de hidrogênio e um alinhamento de suas cadeias, podendo ocorrer precipitação. (FERREIRA, 2007; SCHLEMMER, 2007).

A amilose e a amilopectina, constituintes do amido, são formadas por unidades do tipo (1,4)- α -D-glicose na forma piranosídica. A amilose contém grupos de carboidrato anelar, forma a parte amorfa do grânulo, e é constituída da cadeia principal reta da molécula de amido. A amilopectina é uma cadeia bastante variada, de anéis de carboidrato que derivam da cadeia principal da amilose. A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina. As proporções das frações amilose e amilopectina determinam as propriedades do amido (STADING et al., 2001; SCHLEMMER, 2007; MOTA, 2009; MIRANDA, 2011).

A amilopectina é altamente ramificada; seus segmentos lineares não são aleatórios, eles contêm de 20 a 30 unidades de (1,6)- α -D-glicose e ramificações do tipo α (1 \rightarrow 6). Os segmentos lineares estão arrançados como estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. A amilopectina constitui, aproximadamente, 70 a 80% do grânulo e ao contrário da amilose, não dá origem a filmes fortes e flexíveis (SCHLEMMER, 2007; MIRANDA, 2011). A molécula de amilopectina é mais compacta que a de amilose, dificultando a penetração de água e de enzimas, sendo, portanto, mais resistente ao processo de hidrólise. (MOTA, 2009).

Grãos nativos de amido incham quando absorvem água através das ligações de hidrogênio dos seus grupos hidroxila, mas ainda mantêm sua ordem e cristalinidade. Entretanto, quando esses grãos de amido inchados são aquecidos, ocorre um processo conhecido como gelatinização, onde as ligações de hidrogênio entre unidades adjacentes de glicose são rompidas e a cristalinidade é progressivamente destruída. A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização (LEDRA, 2009; MALI et al., 2010; BRITO et al., 2011).

Após a gelatinização, as moléculas de amilose, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes, processo conhecido como retrogradação. Com isso há diminuição de volume e a afinidade do polímero pela água é reduzida. Isso explica a formação de filmes estáveis e flexíveis pelo amido gelatinizado (FERREIRA, 2007; SCHLEMMER, 2007).

Em sua forma natural, o amido possui temperatura de degradação inferior à temperatura de fusão, fato que impede a sua utilização direta como um material termoplástico. Para isso é necessário o processamento do amido em condições determinadas, na presença de plastificantes, que desse modo reduzem a temperatura de fusão (MIRANDA, 2011).

Dependendo do grau de cristalinidade dentro do material, ocorre um aumento da rigidez, da opacidade e o material se torna quebradiço. Em contrapartida, quanto maior o estado amorfo do material polimérico devido à imobilidade das cadeias macromoleculares, mais ele se torna transparente. O teor de amilose é normalmente responsável pela resistência física da mistura (MOTA, 2009).

O amido e seus derivados, ambos na forma granular e modificados, têm sido usados em blendas com diversos polímeros como polietileno, álcool polivinílico, poli(cloreto de vinila) etc. O amido ajuda a diminuir o custo do produto final, e também fornece algumas características biodegradáveis aos polímeros termoplásticos. Muitas blendas constituídas por polímero sintético/amido podem sustentar o crescimento microbiano e tendem a perder a resistência da tensão na ruptura, após exposição ambiental (FERREIRA, 2007).

As Figuras 6 e 7 apresentam a estrutura química da amilose e amilopectina, respectivamente (CORRADINI et al., 2005).

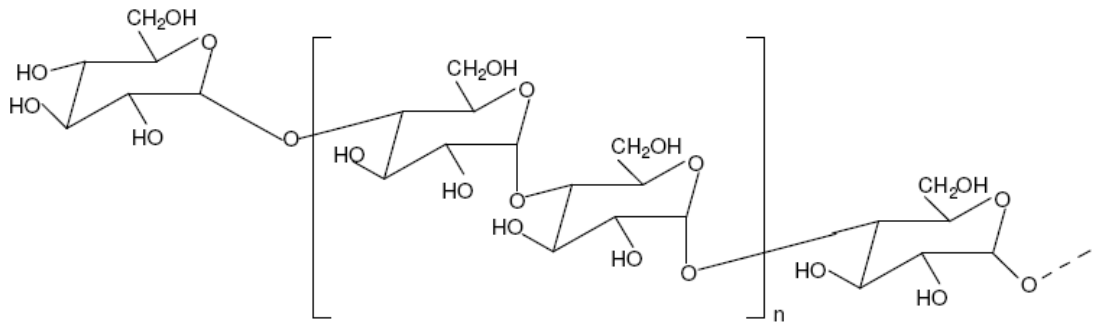


Figura 6. Estrutura química da amilose (Fonte: CORRADINI et al., 2005)

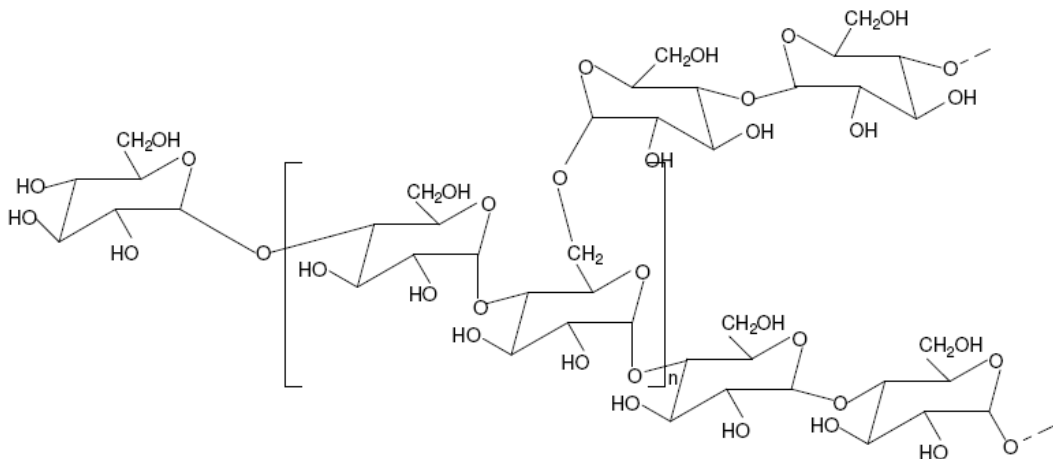


Figura 7. Estrutura química da amilopectina (Fonte: CORRADINI et al., 2005)

3.9.1. Amido termoplástico (TPS)

A plastificação do amido é realizada através da desestruturação dos grânulos, na presença de quantidades específicas de água ou plastificantes e calor, ou no

processamento de extrusão em extrusoras simples ou de dupla rosca na presença desses compostos (processo de gelatinização) (LEDRA, 2009; MALI et al., 2010; BRITO et al., 2011; FERREIRA, 2011).

Os plastificantes mais comuns são os polióis, como o glicerol. Os polióis também podem induzir a reação de recristalização (retrogradação). As propriedades do amido extrusado dependerá do teor de água e umidade relativa presente. O amido termoplástico (TPS) tem uma alta sensibilidade à umidade. As propriedades térmicas do TPS são mais influenciadas pelo teor de água do que o peso molecular do amido, assim o TPS obtido é quase amorfo. Uma nova forma cristalina induzida pelo processo pode permanecer no produto termoplástico (VROMAN & TIGHZERT, 2009).

O plastificante difunde pelo grânulo, nos estágios iniciais sem que ocorra a perda de sua ordem cristalina. Porém, quando essa permeação ocorre sob temperaturas suficientes para romper as ligações de hidrogênio, ocorre a perda da cristalinidade, com o inchaço seguido do rompimento do grânulo. Neste processo pode ocorrer a dissolução parcial da amilose (MIRANDA, 2011).

Os plastificantes se caracterizam por aumentar a flexibilidade do amido a partir da plastificação e facilitar sua processabilidade. As propriedades mecânicas são alteradas. A diminuição da energia necessária para que haja movimentação molecular, e consequente aumento da mobilidade entre as cadeias, altera a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m), mas não alteram a natureza química do polímero (MIRANDA, 2011).

O amido termoplástico (TPS) é um material relativamente novo para aplicação como plástico biodegradável e é um dos principais polímeros atualmente estudados nessa área. Apresenta duas desvantagens principais quando comparado à maioria dos plásticos em uso: é na maioria das vezes solúvel em água e apresenta propriedades mecânicas pobres. Esses problemas podem ser amenizados adicionando o TPS a alguns polímeros sintéticos (SCHLEMMER, 2007).

3.9.2. Hidrossolubilidade do amido termoplástico (TPS)

A norma técnica NBR 15448-1 de 2008, que trata de Embalagens Plásticas Degradáveis e/ou de Fontes Renováveis, conceitua a hidrossolubilidade como propriedade de uma substância de dissolver-se completamente em água sem quebra de moléculas (PIRES, 2014).

Filmes hidrossolúveis, como os filmes plásticos convencionais, apresentam resistência mecânica, ideal para embalar produtos diversos, mas, ao contrário dos filmes plásticos convencionais (sintéticos), em contato com o meio aquoso, liberam facilmente o produto embalado (PIRES, 2014).

O aumento da hidrofiliidade de filmes pode ter a contribuição da presença de plastificantes. A quantidade de plastificante pode atribuir maior disponibilidade de grupos hidroxilas para a ligação com a água. A concentração de plastificante tem um maior efeito na adsorção de água em filmes com glicerol (SILVA, 2011).

3.10. Quitina e quitosana

Quitina é um biopolímero de cadeia linear formado por unidades de N-acetil-2-amino-dioxi-D-glicopirranose, unidades interligadas por ligações glicosídicas (1 → 4) glucosamina, formando um polissacarídeo cristalino representado pela fórmula geral $[C_8H_{13}O_5N]_n$. Normalmente é denominado poli[β (1→4)-N-cetil-D-glucosamina] ou N-acetilglucosamina (SANTOS, 2009). É o segundo polissacarídeo mais abundante da natureza, após a celulose, presente no exoesqueleto de crustáceos, insetos, moluscos e fungos. Muitos a consideram como derivada da celulose, devido a sua semelhança na estrutura molecular. A produção desse biopolímero provém da carapaça de crustáceos, como a lagosta, o caranguejo e o camarão, que contém de 15 a 25% de quitina (SARMENTO & NEVES, 2012).

Contudo, mais importante que a quitina é a quitosana, obtida da modificação química da quitina. A quitosana possui estrutura molecular muito parecida a da celulose e pode ser aplicada em atividades similares, como a adsorção de metais pesados (BABEL & KURNIAWAN, 2002). A quitosana é um copolímero biodegradável, constituído de unidades de D-glucosamina que contém um grupo amino livre. É um polissacarídeo de cadeia linear, catiônico, que ocorre naturalmente ou pode ser obtido por desacetilação da quitina, diferenciando-se desta em termos de proporção de grupos aminos e quanto à solubilidade (ROSA, 2008).

A desacetilação da quitina pode ser realizada por processos químicos ou enzimáticos, porém esses últimos não são empregados em escala industrial, devido aos custos elevados de extração das desacetilases, bem como, sua baixa produtividade. A completa desacetilação da quitina raramente é realizada, pois são necessárias muitas reações consecutivas, que também favorecem a sua progressiva despolimerização. A quitina é suspensa em soluções aquosas concentradas de NaOH ou KOH (40 - 60%) por tempo variáveis (0,5 - 24 h) e a temperaturas relativamente elevadas (50 - 130 °C) (ROSA, 2008).

A Figura 8 apresenta a reação química de desacetilação da quitina (ROSA, 2008).

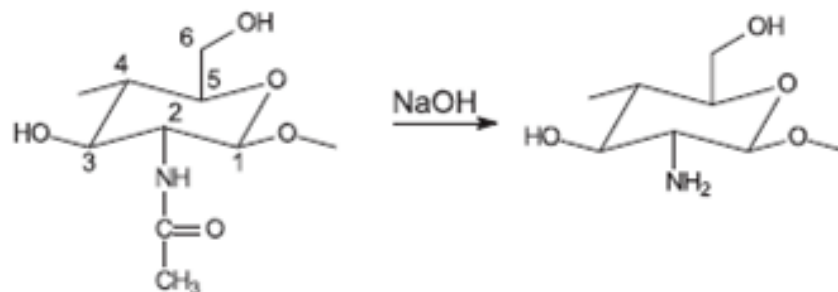


Figura 8. Reação química da desacetilação da quitosana (Fonte: ROSA, 2008).

A característica da quitosana de apresentar grupos aminos livres aumenta a sua capacidade de reagir com várias moléculas, tornando o biopolímero com maior

disponibilidade de grupos pendentes, podendo ser empregada tanto nas formas de pó, esferas ou filmes (ROSA, 2008).

A quitosana é solúvel em meio ácido diluído, formando um polímero catiônico, com a protonação (adição de prótons) do grupo amino (NH_3^+), que confere propriedades especiais diferenciadas em relação às fibras vegetais, como a celulose (ROSA, 2008).

A Figura 9 apresenta a estrutura química da quitosana.

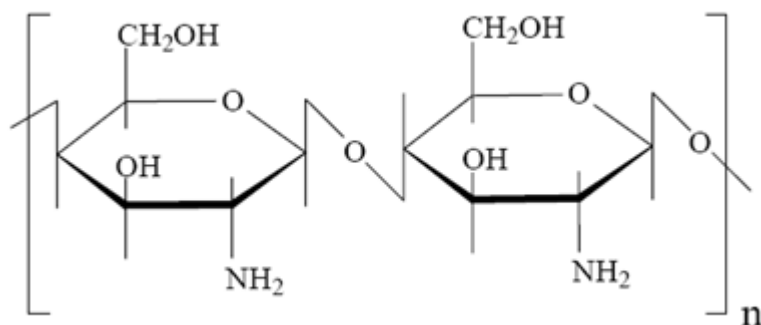


Figura 9. Estrutura química da quitosana (Fonte: ROSA, 2008).

A quitosana, dentre os polímeros biodegradáveis existentes, também tem despertado muito interesse, em razão da sua alta biodegradabilidade, atoxicidade e biocompatibilidade. A obtenção a partir de fontes renováveis e as versatilidades em função das possibilidades de se produzir diversas misturas poliméricas, torna a quitosana um polissacarídeo de grande importância econômica e ambiental e com vasto campo de aplicações.

A mistura de polímeros e quitosana resultam em blendas com certo grau de miscibilidade e considerável estabilidade térmica, e quanto ao aspecto visual, as blendas poliméricas sob a forma de filmes tem ótimo grau de transparência à luz visível, independente do teor de quitosana usado, sugerindo, portanto, uso em embalagens alimentícias (SANTOS; LEITE, 2014).

3.11. Fibra de coco (celulose).

A fibra de coco é uma fibra lignocelulósica, fruto do coqueiro (*cocos nucifera*), e obtida do mesocarpo fibroso do coco (Figuras 10 e 11), que é principalmente cultivado nas regiões quentes e úmidas do Brasil. O agronegócio do coco por sua vez, gera uma grande quantidade de resíduo, já que 70% de todo o lixo gerado nas praias são constituídos pelo corpo do fruto. O estado do Rio de Janeiro gera aproximadamente 12.000 toneladas/mês de resíduos de coco, o que induz a necessidade de utilizar esse rejeito, para a contribuição da diminuição desses “lixos”, e tornando grande potencial de produção de materiais de baixo custo (ROSA et al., 2001; MARTINS & JESUS JUNIOR, 2011; BEDIN, 2014).

O reaproveitamento da casca de coco inicia-se no seu processamento, e as possíveis aplicações como matéria prima. Este material apresenta características estruturais propícias para a formação de substratos agrícolas e suporte para plantas (MATTOS et al.,2011).

A casca do coco (epicarpo e mesocarpo) se torna útil pela presença de 41-45,0% de lignina e 36-40% de celulose em sua composição. A lignina é considerada um dos biopolímeros mais abundante na superfície terrestre e é a base estrutural de materiais como a madeira e outros componentes vegetais (CORRADINI et al., 2009; SOUSA et al., 2010).



Figura 10. Imagem ilustrativa da morfologia do coco (BEDIN, 2014).



Figura 11. Imagem da fibra de coco após ser retirada do fruto (BEDIN, 2014).

3.12. Medidas de poluição de água

O Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA tem regulamentado (resoluções 357 de 2005 e 396 de 2008) o uso de corpos hídricos, a partir do quadro dos limites dos padrões de qualidade. Certas análises podem classificar a adequação de água potável, de recreação, para a indústria e a agricultura (SOUZA et al., 2012).

O conceito de qualidade da água sempre tem relação com o uso que se faz dessa água. Por exemplo, uma água de qualidade adequada para uso industrial, navegação ou geração hidrelétrica pode não ter qualidade adequada para o abastecimento humano, a recreação ou a preservação da vida aquática. Existe uma grande variedade de indicadores que expressam aspectos parciais da qualidade das águas. No entanto, não existe um indicador único que sintetize todas as variáveis de qualidade da água. Geralmente são usados indicadores para usos específicos, tais como o abastecimento doméstico, a preservação da vida aquática e a recreação de contato primário (balneabilidade) (PEREIRA, 2004; SOUZA et al., 2012; LIRA et al., 2014, MEME et al., 2014). Os indicadores utilizados nessa pesquisa para a determinação da qualidade da água foram: condutividade, potencial hidrogeniônico (pH), turbidez e determinação da demanda química de oxigênio (DQO).

3.12.1 Condutividade

A condutividade é a capacidade da água em conduzir a eletricidade. É definida como o recíproco da resistividade. A condutividade da água depende da concentração e da carga dos íons na solução e é determinada medindo-se a diferença de potencial “ ΔV ”, em volts, entre dois eletrodos imersos na amostra de água, e a corrente elétrica “ I ”, em amperes. Sendo R a resistência da água em ohms, temos (RICHTER, 2009):

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Equação 1}$$

A resistência é determinada por

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Equação 2}$$

onde: “ ρ ” é a resistência específica da solução, ohms-cm; “ l ” é a distância entre eletrodos, cm.

Determinada a resistência “ R ” para uma dada solução, e conhecendo-se a distância “ l ” entre os eletrodos e sua área “ A ” (cm²), calcula-se a resistência específica “ ρ ”.

A condutância específica é definida como o inverso da resistência específica. A unidade de condutância atualmente em uso é o Siemens S, em substituição ao mho (recíproco do ohm, que mede a resistência elétrica). A condutividade ou condutância específica é dada em Siemens por centímetro, $S.cm^{-1}$, ou, mais comumente, em microsiemens por centímetro, $\mu S.cm^{-1}$, de modo que $1 S.cm^{-1} = 10^6 \mu S.cm^{-1}$

As medidas da condutividade são normalmente referidas à temperatura de 25 °C, necessitando correção para diferentes temperaturas. Alguns valores a 25 °C: água pura, $0,04 \mu S.cm^{-1}$; água destilada, $1,0 \mu S.cm^{-1}$; água bruta – pode variar muito, de 20 a mais de $2000 \mu S.cm^{-1}$, em mananciais subterrâneos e águas superficiais próximas ao litoral passíveis de intrusão de água salgada (RICHTER, 2009).

A maior parte das substâncias dissolvidas na água se encontra na forma iônica e o parâmetro condutividade não determina, especificamente, quais os íons presentes em determinada amostra de água, mas pode contribuir para possíveis reconhecimentos de impactos ambientais que ocorram no corpo hídrico, ocasionados geralmente por lançamentos de resíduos industriais, mineração, esgotos (RUBILAR; UEDA, 2013).

A condutividade elétrica é utilizada na caracterização do nível de degradação bioquímica do material orgânico (MATOS, 2015).

3.12.2 Turbidez

A turbidez é uma propriedade ótica da água que causa a dispersão e absorção de um feixe de luz incidindo em uma amostra, em vez de sua transmissão em linha reta. Decorre da presença de partículas em suspensão variando em tamanho desde suspensões grosseiras até o estado coloidal. A natureza dessas partículas é muito variada: argila e siltre, matéria orgânica, material proveniente de descargas de esgoto doméstico e industrial e de galerias de água pluvial, bactérias, algas e outros micro organismos e até pequenas bolhas de ar (RICHTER, 2009).

Um alto valor de turbidez cria uma barreira sobre a água, reduzindo a fotossíntese da vegetação enraizada submersa e das algas. Esse desenvolvimento reduzido pode suprimir a produtividade de peixes, além disso, afeta adversamente os usos doméstico, industrial e recreacional da água; estudos técnicos constatam o efeito de proteção física de micro-organismos pelas partículas causadoras da turbidez, diminuindo a eficiência de tratamentos (SOUZA et al., 2012).

A dispersão da luz causada pela turbidez pode ser descrita pela lei de Raleigh, dada pela Equação 3 (RICHTER, 2009).

$$I_d \propto \frac{V^2}{\lambda^4} N$$

Equação 3

onde: I_d = intensidade da luz dispersa através da suspensão; V = volume das partículas; N = número de partículas, e λ = comprimento de onda da luz incidente.

A turbidez pode ser interpretada como uma medida indireta da quantidade de sólidos em suspensão. Entretanto, o tamanho e as concentrações das partículas têm grande influência na medição da turbidez. A equação pode ser reescrita como a Equação 4 (RICHTER, 2009).

$$I_d \propto \frac{d^2}{\lambda^4} N$$

Equação 4

onde: d = diâmetro da partícula.

Essa equação mostra, por exemplo, que certa quantidade de partículas com diâmetro de 1 µm irá produzir uma turbidez 10⁶ maior que o mesmo número de partículas com diâmetro de 10 µm.

Inicialmente, a turbidez era medida em mg/L de sílica: 1mg/L de SiO₂ = 1 unidade de turbidez, e suspensões padrão eram utilizadas para calibrar o turbidímetro de vela de Jackson, início do turbidímetro moderno.

Por definição, uma unidade Jackson de turbidez (UJT) corresponde a 1 mg/L SiO₂. Porém esse método é restrito ao que se refere à medidas de turbidez muito altas, acima de 1.000 UTJ ou muito baixas, inferiores a 25 UTJ. Há uma variedade de equipamentos mais ou menos sofisticados capazes de realizar leituras de turbidez mais amplas. Os mais utilizados são os nefelômetros. Nesses aparelhos, mede-se, em uma célula fotoelétrica, a quantidade de luz dispersa através da amostra de água, a 90° da luz incidente. Nesse caso, a denominação unidade nefelométrica de turbidez, UNT (ou NTU, em inglês). Para todos os efeitos, 1 UNT= 1UJT (RICHTER, 2009).

As águas superficiais têm turbidez que variam entre 1 a 1.000 uT. Um determinado rio usado como fonte de abastecimento público apresenta consistentemente turbidez superior a 50 uT na época da estiagem, apresentando picos de 1500 uT na época das chuvas intensas (LIRA et al., 2014).

A turbidez natural das águas superficiais está geralmente na faixa de 3 a 50 uT. Águas subterrâneas apresentam valores de turbidez inferiores a 1,0 uT. Em lagos e represas, onde a velocidade de escoamento é menor, a turbidez tende a ser baixa, frequentemente inferior a 10 uT (LIRA et al., 2014).

3.12.3. Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH expressa a medida da atividade dos íons H⁺ no meio, sendo fator de grande influência na taxa de degradação bioquímica de um material orgânico e nas formas químicas de diversos íons. Seu valor pode variar muito em águas residuárias, dependendo da origem e do nível de degradação bioquímica em que se encontram. Citando como exemplos a vinhaça e águas residuárias de processamento de frutos do cafeeiro, o valor

do pH se apresenta na faixa de 3,5 a 5,0; em, águas residuárias de curtume, o pH é verificado na faixa de 8,0 a 12,0 (MEME et al., 2014; LIRA et al., 2014; MATOS, 2015).

Materiais orgânicos em processo de degradação bioquímica aeróbia inicialmente pode apresentar o valor do pH diminuído, em virtude da formação de ácidos orgânicos, o que o torna mais ácido. Entretanto, em decorrência da transformação desses ácidos orgânicos em outras substâncias não ácidas; a partir de reações de caráter básico, como a de transformação do nitrogênio orgânico em nitrogênio de grupos amida, e depois em nitrogênio amoniacal; e da disponibilização de bases no meio, há aumento no valor do pH do material (MATOS, 2015).

A faixa de pH onde ocorrem todas as reações biológicas aeróbias, referentes a oxidação dos compostos orgânicos, nitrificação e desnitrificação é entre 6,8 e 8,2 (PEREIRA, 2004; GIORDANO; SURERUS, 2015).

A medição do pH pode ser realizada facilmente por meio do aparelho chamado pHmetro, ou por métodos colorimétricos. Os pHmetros medem a diferença de potencial elétrico entre um eletrodo e a solução. Um eletrodo para pH consiste em um tubo com uma fina membrana de vidro e uma solução ácida com uma concentração $[H^+]_1$ (geralmente HCl) em seu interior. A membrana, separando duas soluções com pH (concentrações $[H^+]$) diferentes, gera uma diferença de potencial E dada pela equação de Nernst (Equação 5) (RICHTER, 2009):

$$E = \frac{RT}{F} + \ln \frac{[H^+]_2}{[H^+]_1} \quad \text{Equação 5}$$

onde: “R” é a constante dos gases perfeitos ($R= 8,314 \text{ J/mol.}^\circ\text{K}$); “T” é a temperatura absoluta, em $^\circ\text{K}$ ($T= 273 + ^\circ\text{C}$); “F” é a constante de Faraday ($F= 96,465 \text{ coulomb/mol.e}$).

Como a concentração $[H^+]_1$ no interior do eletrodo de vidro é constante, a diferença de potencial E mede a concentração $[H^+]_2$ ou seja, o pH da solução (Equação 6):

$$E = K + \frac{RT}{F} + \ln[H^+]_2 \quad \text{Equação 6}$$

ou

$$\ln[H^+]_2 = \frac{RT}{F}(E - K) \quad \text{Equação 7}$$

Fazendo a conversão de logaritmos neperianos a decimais, e como $RT/F = 59,16$ mV a 25°C , temos:

$$\text{pH} = \log [\text{H}^+]_2 = -0,007733(\text{E-K})$$

Equação 8

A medição elétrica do pH exige regulagem e calibração bem feitas do aparelho, principalmente dos eletrodos, caso contrário o erro na determinação do pH pode ser apreciável. Os métodos para a sua determinação baseados em indicadores colorimétricos são simples e rápidos, porém sofrem interferência em águas turvas ou com traços de alguns elementos, que podem distorcer os resultados (RICHTER, 2009).

3.12.4. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

Assim como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO) é um indicador da presença de matéria orgânica, e pode ser definida como a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. Enquanto que na DBO ocorre uma reação de oxidação com auxílio de bactérias, na DQO o fenômeno é provocado pela ação de uma substância química. Nos efluentes industriais, ocorrem grandes variações na concentração de matéria orgânica, relativa à solubilidade, biodegradabilidade e toxicidade às bactérias, ocasionando diferenças significativas na DQO no corpo receptor (GIORDANO; SURERUS, 2015).

Para o mesmo líquido, a DQO é sempre maior que a DBO, pois, na sua determinação, são oxidadas a fração biodegradável, na forma dissolvida e coloidal e outros materiais biodegradáveis com diâmetros maiores, além da fração inerte, matéria orgânica não biodegradável (GIORDANO; SURERUS, 2015).

Assim, a DQO superestima a quantidade de oxigênio necessária à decomposição por micro-organismos aeróbios (MOTA, 1997).

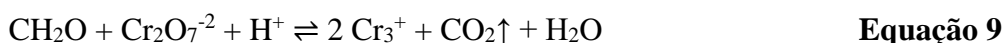
Os compostos redutores: Cl^- , NO_2^- , S^{2-} , HSO_3^- são considerados interferentes nas análises de DQO. Desses íons apenas o cloreto é inerte no meio ambiente e é um interferente de análise. Esses íons redutores, no caso de serem lançados em um rio, causam depleção de oxigênio (GIORDANO; SURERUS, 2015).

Os resultados de DQO servem de orientação para o teste da DBO, ao que se refere à diluição a ser realizada. Em alguns casos, a DQO pode e deve substituir a DBO na determinação indireta da matéria orgânica, devido à presença de substâncias que interferem na medida da DBO (DERISIO, 2000).

O parâmetro DQO tem sido empregado para avaliar a carga orgânica em águas superficiais e residuárias, e é utilizado para estimar-se a carga poluidora de um esgoto, a caracterização do potencial de biodegradabilidade de material orgânico presente em águas, principalmente de origem industrial, que representa, a principal causa do aumento da concentração de DQO num corpo d'água (MOTA, 1997; DERISIO, 2000; ROCHA et al, 2009; MATOS, 2015).

Os métodos de determinação da DQO podem ser subdivididos em dois grandes grupos: o método do refluxo aberto e os métodos do refluxo fechado. O método do refluxo aberto pode ser utilizado para grande diversidade de águas residuárias. Os métodos de refluxo fechado são mais econômicos no uso de sais metálicos reagentes, mas requerem homogeneização das amostras contendo sólidos para que sejam obtidos resultados reprodutíveis (MATOS, 2015).

Para a estimativa do teor de material orgânico em águas, se utiliza métodos de oxidação química empregando-se um reagente fortemente oxidante, como, por exemplo, o dicromato de potássio em meio ácido, sendo a matéria orgânica oxidada. A reação principal pode ser representada como na Equação 9:



Neste caso, o método consiste em oxidar a amostra com excesso conhecido de solução padrão primário de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) sob aquecimento, na temperatura próxima de 150°C , em meio de ácido sulfúrico concentrado e sulfato de prata como catalisador. Após duas horas sob refluxo, titula-se o dicromato residual com solução padronizada de sulfato ferroso utilizando-se ferroína como indicador. A quantidade de matéria oxidável expressa como equivalente em oxigênio é proporcional à quantidade de dicromato de potássio consumida e pode ser entendida como uma “medida” da quantidade de matéria orgânica (ROCHA, et al, 2009).

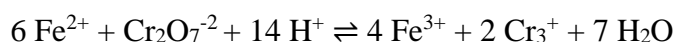
Em muitos casos, existe uma relação entre a DQO e a DBO. Como a determinação da DQO é mais simples e mais rápida, ela cresce em importância. Entretanto, os resultados podem ser alterados devido à presença de espécies que podem sofrer oxidação, como cloretos, nitritos e ferro II (ROCHA et al, 2009).

O resultado é expresso em $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$.

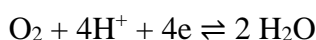
Reações:



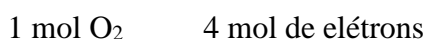
- O excesso de dicromato é titulado como sulfato ferroso amoniacal:



- A oxidação pelo oxigênio pode ser representada pela seguinte reação:



- Logo, a equivalência entre dicromato e oxigênio será:



$$\frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{-2}}{6 \text{ mol de elétrons}} = \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol de elétrons}}$$

A Equação geral será:

$$6 \text{ mol O}_2 = 4 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{-2}$$

ou $1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{-2} = 1,5 \text{ mol O}_2$

Com base nas reações envolvidas, também pode-se chegar às seguintes equivalências:

$$1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{-2} \text{ equivale a } 6 \text{ mol Fe}^{2+}$$

$$1 \text{ mol de O}_2 \text{ equivale a } 4 \text{ mol Fe}^{2+}$$

A dificuldade de usar-se o Índice de DQO como uma medida de demanda de oxigênio é que o dicromato acidificado é um oxidante tão forte que oxida substâncias que são muito lentas para consumir oxigênio em águas naturais e que, portanto, não apresenta uma ameaça real para o conteúdo de oxigênio dissolvido. Em outras palavras, o dicromato oxida substâncias que não seriam oxidadas pelo O₂ na determinação da DBO. Por causa deste excesso de oxidação, proveniente de matéria orgânica estável como celulose para CO₂ e Cl⁻ para Cl₂, o valor de DQO para uma amostra de água como uma regra é ligeiramente maior do que seu valor de DBO. Nenhum dos métodos de análise oxida hidrocarbonetos aromáticos ou muitos alcanos, os quais em qualquer um dos casos resistem à degradação em águas naturais (BAIRD, 2011).

4. OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como objetivo acompanhar as características físico-química de diferentes ambientes aquosos (água de rio-AR, água destilada-AD e água com nutrientes-AN) durante o ensaio de biodegradação de filmes de misturas poliméricas de polietileno de baixa densidade (PEBD), amido termoplástico (TPS), quitosana (Q) e fibra de coco (FC).

4.1. Objetivos específicos

Especificamente esse estudo visou:

1 - Obtenção de filmes das blendas poliméricas de amido termoplástico/quitosana (TPS/Q), polietileno de baixa densidade/amido termoplástico (PEBD/TPS) e polietileno de baixa densidade/amido termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q);

2 – Obtenção de filmes dos compósitos poliméricos de amido termoplástico/fibra de coco (TPS/FC), polietileno de baixa densidade/amido termoplástico/fibra de coco (PEBD/TPS/FC);

3 – Caracterização desses filmes poliméricos a partir da análise de difração de raios-X (DRX);

4 – Submissão desses filmes poliméricos ao ensaio de biodegradação em três diferentes ambientes aquosos (água de rio-AR, água destilada-AD e água com nutrientes-AN);

5 – Avaliação da variação de massa das amostras durante o ensaio de biodegradação;

6 – Avaliação da cristalinidade dos filmes após o processo de biodegradação, à partir da análise de DRX;

7 – Avaliação da qualidade físico-química dos ambientes aquosos (AR, AD e AN) durante o ensaio de biodegradação, a partir das análises de condutividade elétrica, pH, turbidez, DQO.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Materiais

Para obtenção das blendas e dos compósitos e realização da metodologia foram utilizados os seguintes reagentes e materiais:

- Polietileno de baixa densidade – PEBD, fornecido pela ABCM Plásticos LTDA;
- Amido de Milho PA, fornecido pela Merck Brasil;
- Glicerol PA, fornecido pela Merck Brasil;
- Quitosana comercial (Q) (Polymar Ltda); densidade 0,33 g/ml, granulometria aproximadamente 80 mesh e grau de desacetilação 85%;
- Fibras de coco seca (FC) (mesocarpo) (Ecofibra Ltda);
- Dicromato de potássio - $K_2Cr_2O_7$ (99,0%) PA/ACS;
- Ácido sulfúrico – H_2SO_4 (95-98%) PA/ACS;
- Hidróxido de potássio – KOH (85%) PA/ACS;
- Etanol – C_2H_4OH (95%) PA/ACS;
- Cloreto de potássio – KCl PA/ACS;
- fosfato monobásico de potássio – K_2HPO_4 PA/SYNTH;
- fosfato bibásico de potássio - K_2HPO_4 PA/ACS;
- fosfato bibásico de sódio heptahidratado - $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ PA/ACS;
- cloreto de amônio - NH_4Cl (100%) PA/ACS;
- sulfato de magnésio heptahidratado - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ PA/ACS;
- cloreto de cálcio anidro – $CaCl_2$ SYNTH;
- cloreto férrico hexahidratado – $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ PA/SYNTH;
- sulfato de mercúrio – $HgSO_4$ PA/ACS;
- sulfato de prata – Ag_2SO_4 PA/ACS;
- biftalato de potássio - $C_8H_5KO_4$ PA/SYNTH;
- aquários de vidro de dimensão de $10 \times 10 \times 10$ cm³ de volume;
- mangueiras de silicone para aquários;
- divisor de ar para aquários;
- agulhas de 0,60 mm

5.2. Equipamentos utilizados

- Balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001 g; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/UFRRJ;
- Difratorômetro de raios-X (DRX), RIGAKU, modelo MINI FLEX II – Laboratório de Catálise, DEQ/UFRRJ;
- Misturador, marca Haake Rheomix, modelo 600 mixer, com rotores roller e composto de software Haake Rheomix; **Laboratório de Processamento de Polímeros II** – Instituto de Química/UERJ;
- Prensa Hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL-11; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ – UFRRJ;
- Compressor marca Seven Star, modelo S-6000;
- condutivímetro da marca DIGIMED modelo DM-32 - DE/UFRRJ;

- pHmetro portátil da marca KASVI modelo K39-0014P – DEQ/UFRRJ
- turbidímetro portátil da marca HANNA modelo HI9370311 - DE/UFRRJ;
- Estufa com controlador de temperatura de 0 a 200 °C, marca FANEM, modelo 002CB; Laboratório de Controle de Efluentes – DE/UFRRJ;
- bloco digestor, marca HEXIS modelo DRB200 - DE/UFRRJ;
- espectrofotômetro da marca HACK modelo DR3900 - DE/UFRRJ;

5.3. Metodologia

5.3.1. Preparo dos filmes poliméricos

Este item descreve o preparo dos filmes das blendas poliméricas de amido termoplástico/quitosana (TPS/Q), polietileno de baixa densidade/amido termoplástico (PEBD/TPS) e polietileno de baixa densidade/amido termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q) e dos compósitos poliméricos de amido termoplástico/fibra de coco (TPS/FC), polietileno de baixa densidade/amido termoplástico/fibra de coco (PEBD/TPS/FC).

A massa total das misturas levou em consideração o volume de segurança do equipamento, de 40 gramas. A massa total de polietileno de baixa densidade/amido termoplástico (PEBD/TPS) - 50/50% foi fixado em 30 gramas. A massa de quitosana (Q) ou de fibras de coco (FC) variou de 0, 7,5 e 15,0% da massa de PEBD/TPS, e a massa de glicerol variou de 15,0% da massa de amido. As blendas de TPS/Q, PEBD/TPS e PEBD/TPS/Q e os compósitos poliméricos de TPS/FC e PEBD/TPS/FC foram obtidos em um misturador marca Haake Rheomix, modelo 600 mixer com rotores do tipo roller, sob as seguintes condições de processo: temperatura de 130 °C, a velocidade do rotor de 60 rpm, tempo de 10 minutos de mistura. Nos primeiros 05 minutos de mistura foram adicionados ao misturador o PEBD (exceto para as amostras TPS/Q ou TPS/FC), o amido e metade da quantidade de glicerol estipulada. Após 05 minutos de processamento foi adicionada a quitosana, ou a fibra de coco, de acordo com o filme polimérico pretendido e o restante do glicerol. O processamento de obtenção das amostras homogêneas seguiu a referência (OLIVIERI, 2015).

As misturas foram prensadas em prensa térmica e hidráulica, sob a temperatura de 110 °C, pressão de $205,2 \pm \text{kgf.cm}^{-2}$, por um tempo de 05 minutos (VINHAS et al., 2007). Depois de prensadas estas amostras foram cortadas com anel de metal para padronizar as dimensões das amostras.

A Figura 12 apresenta esquemas com as etapas seguidas na obtenção das blendas poliméricas de (TPS/Q), (PEBD/TPS) e (PEBD/TPS/Q) e dos compósitos poliméricos de (TPS/FC) e (PEBD/TPS/FC) para obtenção das amostras utilizadas no ensaio de biodegradação e a especificação do tipo de análise utilizada para interpretação dos resultados.

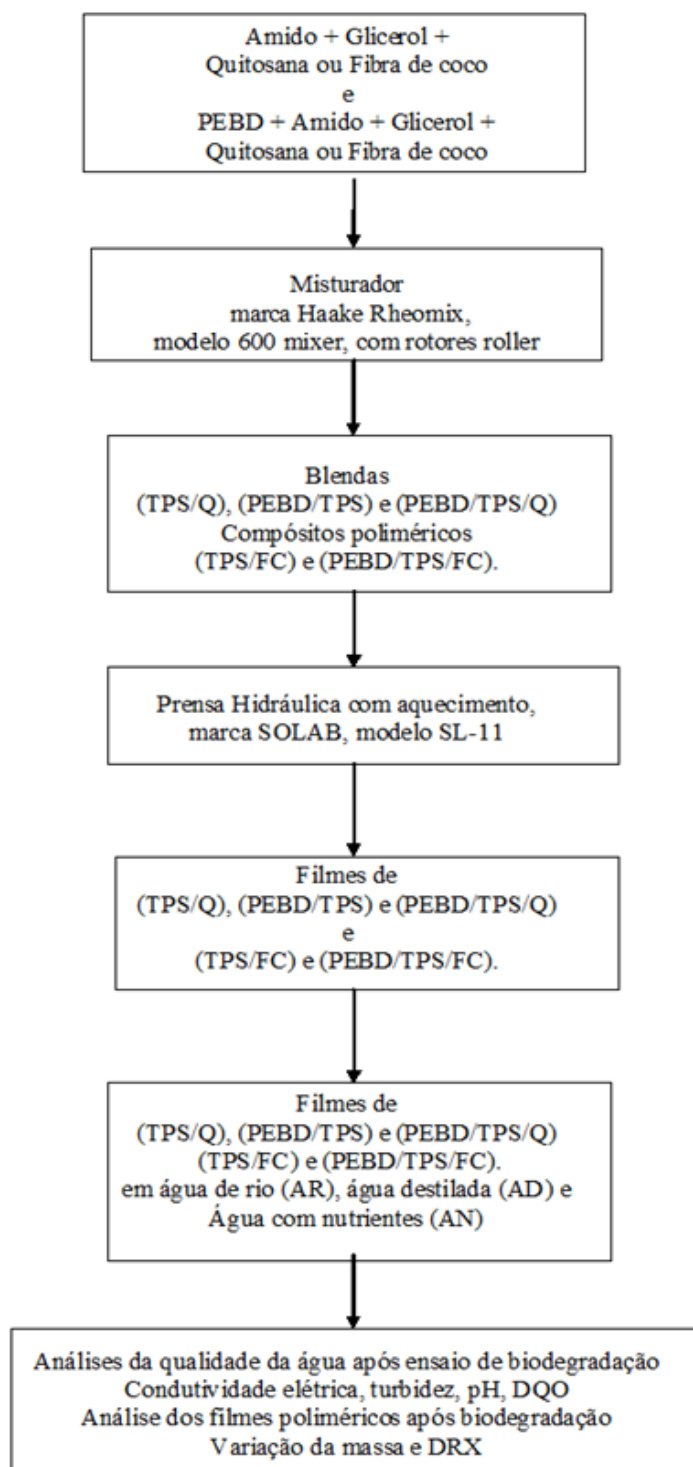


Figura 12. Esquema contendo as etapas da metodologia adotada na obtenção e análise das amostras dos filmes poliméricos e das amostras de água.

A Tabela 1 apresenta a composição dos filmes poliméricos de (TPS/Q), (PEBD/TPS), (PEBD/TPS/Q), (TPS/FC) e (PEBD/TPS/FC).

Tabela 1. Composição das blendas e dos compósitos poliméricos, de acordo com as proporções de amido e PEBD

PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q, PEBD/TPS/FC, TPS/Q, TPS/FC						
Blendas	PEBD (g)	Amido (g)	Glicerol (g)	Quitosana (g)	Fibra de coco (g)	Massa Total (g)
PEBD/TPS	15	15	2,5	0	0	32,5
PEBD/TPS/Q-7,5%	15	15	2,5	2,25	0	34,75
PEBD/TPS/Q-15%	15	15	2,5	4,5	0	37,0
PEBD/TPS/FC-7,5%	15	15	3,0	0	2,25	35,25
PEBD/TPS/FC-15%	15	15	3,0	0	4,5	37,5
TPS/Q e TPS/FC						
TPS	0	30	2,5	0	0	32,5
TPS/Q-7,5%	0	30	2,75	2,25	0	35,0
TPS/Q-15%	0	30	2,75	4,5	0	37,25
TPS/FC-7,5%	0	30	3,5	0	2,25	35,75
TPS/FC-15%	0	30	3,5	0	4,5	38,0

As Figuras 13 - 16 mostram as fotos do misturador e da amostra de TPS/Q processada, da prensa hidráulica e dos filmes de PEBD/TPS/CF e PEBD/TPS/Q.

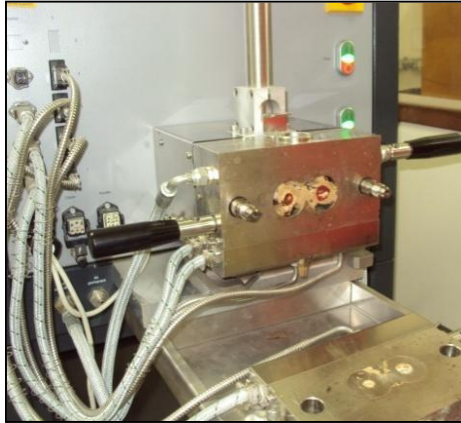


Figura 13. Misturador marca Haake Rheomix, modelo 600 mixer com rotores do tipo roller



Figura 14. Blenda de TPS/Q



Figura 15. Prensa hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL-11



Figura 16. Amostras de PEBD/TPS e TPS

5.3.2. Ensaio de biodegradação - Sistema experimental (Aquários)

O ensaio de biodegradação foi consistiu de um sistema experimental montado com 30 aquários com dimensão de $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$ de volume, divididos em três grupos de 10, onde foram adicionados 700 mL de água de rio, água destilada e água com nutrientes. Foi utilizado um compressor de ar marca Seven Star, modelo S-6000 e agulha para injeção, a fim de borbular ar na água contida nos aquários e promover o meio aeróbio durante todo o período de ensaio.

A Figura 17 apresenta o sistema experimental constituído dos 30 aquários de vidro ligados a um compressor de ar para formar um sistema de biodegradação aeróbio.

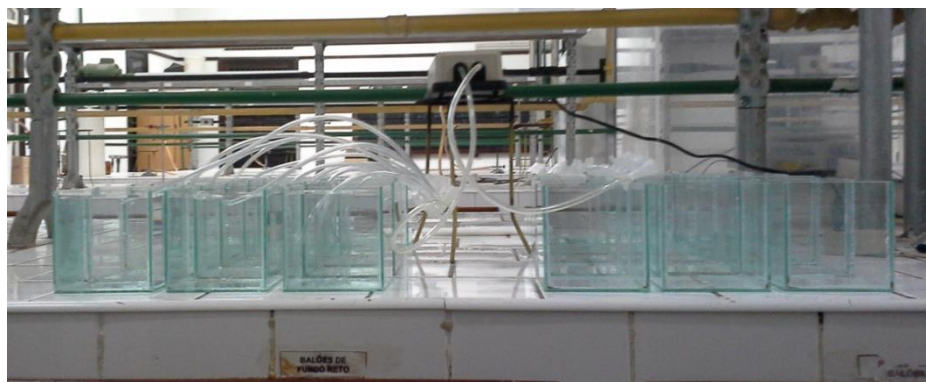


Figura 17. Sistema experimental utilizado no ensaio de biodegradação, constituído de 30 aquários ligados a uma bomba compressora.

5.3.2.1. Soluções utilizadas para limpeza dos aquários

Antes de iniciar o ensaio de biodegradação, os aquários foram limpos a fim de eliminar interferentes orgânicos e inorgânicos, possivelmente impregnados no vidro.

O primeiro passo foi higienizar os aquários com detergente neutro EXTRAN, em seguida foram enxaguados com água da torneira e rinsados com água destilada (GARCEZ, 2004).

Em seguida os recipientes foram colocados de molho em solução sulfocrômica diluída para eliminar contaminantes orgânicos e inorgânicos através da reação de oxido-redução. Posteriormente aplicou-se uma solução de potassa alcoólica, e por fim, com a finalidade de eliminar resíduos alcalinos, provenientes da lavagem com potassa alcoólica, foi feita a lavagem com solução de cloreto de potássio $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (GARCEZ, 2004). O preparo das soluções de limpeza está disponível no anexo-1, deste trabalho.

5.3.3. Amostragem das águas do Rio Valão dos Bois, Município de Seropédica, RJ.

A coleta da água foi realizada em uma seção transversal do rio Valão dos Bois, localizada à jusante do afluente do corpo de água receptor, onde considera-se a contaminação por fontes pontuais de poluição hídrica. As coletas das amostras foram realizadas manualmente de duas formas: na profundidade de 15 a 30 cm em relação a superfície no centro da seção, segundo a (CETESB, 1988) e amostragem segundo a norma NBR 9897 (ABNT, 1987), a qual preconiza que as amostragens devam ser realizadas de acordo com a largura e profundidade da seção delimitada para a pesquisa no rio, sempre no período da manhã.

5.3.3.1. Procedimento da coleta

Foram aplicados os procedimentos de coleta recomendados pela NBR 9898 (ABNT, 1987), onde é ressaltado que com uma das mãos deve-se segurar o frasco pela base, mergulhando-o rapidamente com a boca para baixo, a cerca de 15 a 30 cm abaixo da superfície da água, para evitar a introdução de contaminantes superficiais, em seguida direcionou-se o frasco de modo que a boca ficasse em sentido contrário à corrente, conforme apresentado na Figura 18.

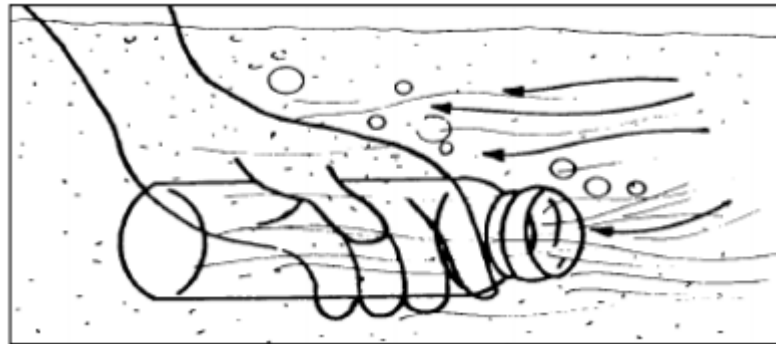


Figura 18. Esquema de como deve ser realizada a amostragem manual em águas superficiais, segundo a NBR 9898 (ABNT, 1987). Fonte: NBR 9898 (ABNT, 1987).

A amostra de água foi colhida às 10 horas da manhã do dia 23 de setembro de 2015. A Figura 19 mostra a imagem do local de coleta da amostra da água do rio.



Figura 19. Imagem do rio Valão dos Bois, no município de Seropédica, RJ.

Após a coleta, a amostra de água foi acondicionada em uma bombona plástica de 20 L de capacidade e transportada ao Laboratório de Tecnologia de Polímeros, Departamento de Engenharia Química/UFRRJ, Campus Seropédica.

5.3.4. Preparo da água com nutrientes

A água com nutrientes foi preparada utilizando solução tampão de fosfato, solução de sulfato de magnésio, solução de cloreto de cálcio e solução de cloreto férrico (BEM; DOMBROSKI, 2010).

Todas as soluções preparadas foram acondicionadas sob refrigeração e na ausência de luz. Para cada litro de água destilada, foi adicionado 1 mL de cada uma dessas soluções, num total de 10 L de água com nutriente. O preparo dessas soluções está disponível no anexo-2, deste trabalho.

5.3.5. Preparo do experimento de biodegradação

Os filmes poliméricos processados e cortados foram pesados a fim de se obter a massa inicial antes de introduzi-los nos aquários contendo os meios experimentais. Além de medida de massa, também foram determinadas as espessuras dos filmes com o auxílio de um micrômetro.

Os filmes foram então adicionados aos aquários. No esquema experimental foram posicionados 10 aquários contendo água de rio (AR), 10 contendo água destilada (AD) e 10 contendo água com solução nutriente (AN). Em cada um dos 10 aquários foi adicionado um filme polimérico, num total de 10 composições diferentes.

As diferentes amostras (TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC) foram colocadas em aquários em contato com os três tipos de água (AR, AD e AN). As amostras de água foram retiradas inicialmente no período de 2 dias de intervalo, a partir de 21/09 a 09/10, passando depois para cinco dias, no período de 09/10 a 13/11/2015 (PATIL et al, 2000;. EUBELER de 2010).

A Figura 20 mostra o sistema experimental contendo os diferentes ambientes aquosos e as amostras dos filmes poliméricos durante os 52 dias de ensaio de biodegradação.

Os parâmetros físico-químicos da água foram avaliados ao longo dos 52 dias de ensaio de biodegradação e as análises de caracterização das amostras antes e após ao ensaio estão representados no esquema na Figura 21.



Figura 20. Sistema experimental contendo os diferentes meios hídricos e as amostras dos filmes poliméricos durante o ensaio de biodegradação

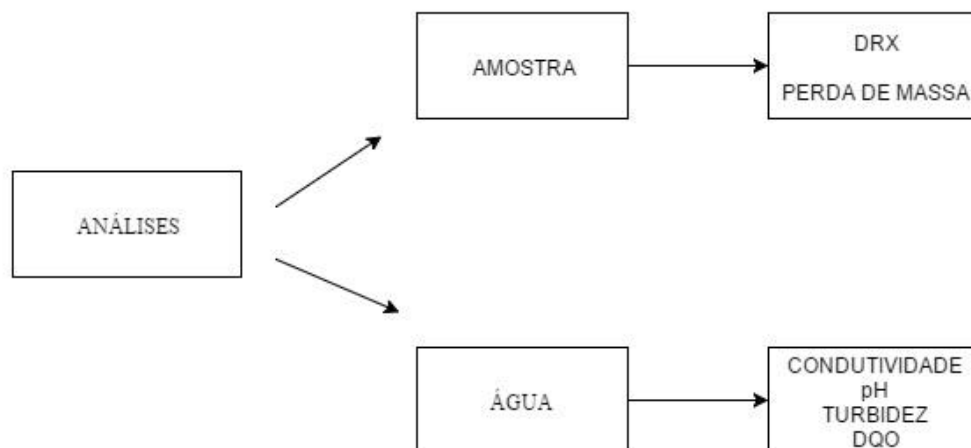


Figura 21. Análises qualitativas e quantitativas das amostras PEBD/TPS/Q, PEBD/TPS/FC, TPS/Q e TPS/FC e das águas de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutrientes (AN).

5.3.6. Ensaio físico-químico das amostras de água

Os ensaios físico-químicos de avaliação das amostras de água após ao processo de biodegradação dos filmes poliméricos foram realizados num intervalo de 48 h nos primeiros 17 dias de estudo, passando para um intervalo de 120 h até o total de 52 dias de estudo. A seguir estão descritos os ensaios realizados (RICHTER, 2009; BEM; DOMBROSKI, 2010; PARRON et al., 2011).

5.3.6.1. Condutividade

Em um tubo falcon, foi adicionada uma alíquota de 25 mL de amostra, retirada de forma representativa do aquário experimental. Para a determinação de condutividade elétrica, foi utilizado um condutivímetro, previamente calibrado com uma solução padrão de condutividade de 1420 $\mu\text{S}/\text{cm}$, célula com Constante $K = 1$ e temperatura de referência de 25 °C. O aparelho apresentava compensação automática de temperatura.

Para realizar as medições das amostras, a célula foi lavada com água destilada e seca com papel absorvente macio. Esse procedimento foi repetido antes de cada nova leitura. A célula foi introduzida no tubo falcon, contendo a amostra a ser analisada e após estabilização da leitura, foi registrado o valor em caderno analítico.

5.3.6.2. pH

Para a determinação de pH foi utilizado um pHmetro portátil com compensação automática de temperatura para 25°C.

O eletrodo foi previamente calibrado com uma solução buffer de pH 7,0, lavado com água destilada e seco com um papel absorvente macio. O eletrodo foi então introduzido em cada aquário experimental até estabilizar a leitura. Os dados foram registrados em caderno analítico. A cada nova leitura, o eletrodo foi lavado com água destilada e seco com papel absorvente macio.

5.3.6.3. Turbidez

Para a determinação de turbidez pelo método nefelométrico, foi utilizado um turbidímetro portátil.

A amostra de água, retirada de forma representativa do (aquário experimental), sem revolvimento de material sedimentado, foi adicionada à cubeta até a linha de indicação de 10 mL. Para evitar marca de impressão digital e para eliminar as manchas de água na cubeta, foi utilizado um papel macio e seco para limpar suavemente as paredes do vidro. A cubeta foi tampada e introduzida no compartimento do equipamento previamente calibrado com água destilada, e as leituras foram realizadas em unidades NTU.

5.3.6.4. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

DQO é um teste utilizado para medir o oxigênio, equivalente ao conteúdo de matéria orgânica de uma amostra, que é susceptível à oxidação por um agente oxidante forte.

Para esse teste foram preparadas algumas soluções que foram utilizadas tanto para a montagem dos tubos digestores, quanto para a elaboração das curvas padrão. O preparo dessas soluções está disponível no anexo-3, deste trabalho.

5.3.6.4.2. Preparo dos tubos

Para a determinação de DQO foram utilizados tubos de 16 mm de diâmetro com tampa, próprios para esta análise.

Os tubos foram pré lavados com solução de ácido sulfúrico 20% para eliminação de possíveis interferentes de amostras anteriores, e rinsados com água destilada, para eliminar resíduos ácidos. Esses tubos foram identificados e separados para uso exclusivo deste estudo.

Com uma pipeta automática, foram adicionados, aos tubos secos, 2,8 mL de solução catalítica, 1,2 mL de solução digestora e 2,0 mL de amostra, respectivamente. Foi preparado também o tubo branco, adicionando 2,0 mL de água destilada, substituindo a amostra.

Os tubos foram tampados e cuidadosamente agitados para homogeneização dos reagentes, devido a reação ser altamente exotérmica.

Os ensaios foram realizados em triplicata e os dois melhores valores foram registrados.

5.3.6.4.3. Digestão e leitura de Absorbância

Os tubos foram introduzidos nos compartimentos do bloco digestor, pré aquecido à 150 °C, onde permaneceram por 2 horas. Após o tempo de digestão os tubos foram retirados do bloco digestor, agitados novamente e resfriados naturalmente para a leitura de absorbância, em um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 600 nm.

O equipamento foi zerado com o tubo branco, e em seguida foram realizadas as leituras em absorbância. Antes de proceder a leitura, as paredes dos tubos foram limpas com álcool e secas com um papel absorvente macio, para não haver interferência na passagem da luz por contaminantes externos, como impressões digitais e resíduos dos compartimentos do bloco digestor.

Os dados obtidos foram convertidos em concentração ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), plotando a curva de calibração.

5.3.6.4.4. Curva de calibração

Para obtenção da curva de calibração foi preparada uma solução padrão 1000 mg/L de biftalato de potássio e a partir desta solução foram retiradas, com pipetas volumétricas, quatro alíquotas de diferentes volumes e adicionadas a 4 balões volumétricos de 50 mL, conforme a Tabela 2:

Tabela 2. Alíquotas da solução padrão para obtenção da curva de calibração

DQO padrão	Balão volumétrico	Alíquota
1000 mg/L	1000 mL	Solução padrão
800 mg/L	50 mL	40,0 mL da solução padrão
500 mg/L	50 mL	25,0 mL da solução padrão
200 mg/L	50 mL	10,0 mL da solução padrão
100 mg/L	50 mL	5,0 mL da solução padrão

Em tubos para análise de DQO, limpos e secos, adicionou-se, com uma pipeta automática, 2,8mL de solução catalítica, 1,2 mL de solução digestora e 2,0 mL de cada solução padrão, respectivamente. Foi preparado também o tubo branco, adicionando 2,0 mL de água destilada, substituindo a solução padrão.

Os ensaios foram realizados em triplicata e os dois melhores valores foram registrados. A digestão e leitura no espectrofotômetro seguiu a mesma metodologia realizada nos ensaios com as amostras.

Os valores de absorvância obtidos em cada leitura foram registrados e relacionados com os valores referentes à concentração, da respectiva solução padrão, gerando um gráfico de calibração do método, onde no eixo das abscissas são registrados os valores de concentração em $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e no eixo das coordenadas os valores de absorvância, gerando uma equação da reta e um R^2 . A cada nova solução utilizada para

realização das análises, foi feita uma nova curva padrão. A Figura 22 mostra uma das curvas de calibração obtidas.

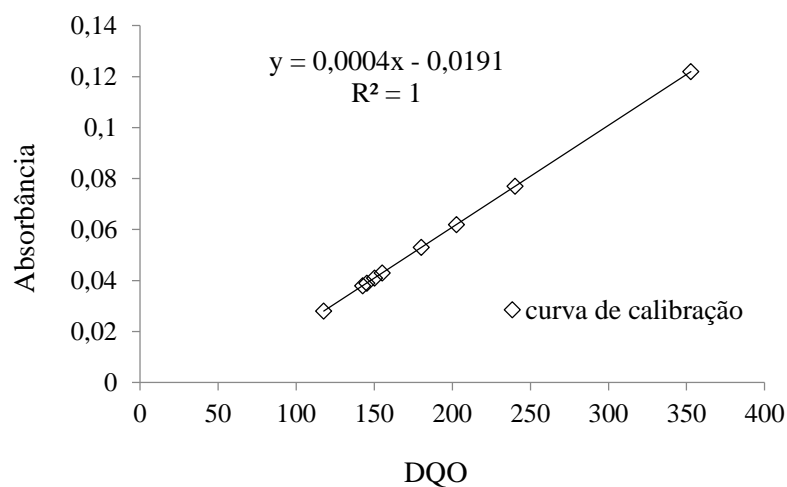


Figura 22. Curva de calibração obtida para cálculo da DQO.

5.3.7. Caracterização dos filmes poliméricos

As amostras dos filmes poliméricos de (TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC) foram caracterizadas antes e após o ensaio de biodegradação pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), a fim de verificar variação da cristalinidade nas amostras, análise de absorção de água e teste de variação das massas das amostras após ensaio de biodegradação.

5.3.7.1. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma das mais importantes técnicas de identificação micro estrutural de materiais semicristalinos. Essa técnica permitiu avaliar a influência da composição e do processo de biodegradação nas características micro estruturais dos filmes poliméricos estudados. A análise de raios-X foi realizada em um difratômetro universal de raios-X, marca Rigaku (Figura 23). Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de $28^\circ/\text{min}$, com um intervalo de varredura de 1 a 60° .



Figura 23. Foto do difratômetro de raios X, marca Rigaku, modelo Mini Flex II

5.3.7.2 Absorção de água – ASTM-D570

Os corpos de prova das blendas de TPS, TPS/Q, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e dos compósitos poliméricos de TPS/FC e PEBD/TPS/FC moldados e secos foram pesados em balança analítica e em seguida foi medida a espessura de cada um. Em seguida foram imersos em 300 mL de água destilada, onde permaneceram por 2 h. Terminado o tempo inicial de imersão, os corpos de prova foram retirados da água, secos suavemente com um papel toalha, e foram determinadas as massas e espessuras. Os corpos de prova retornaram para os frascos com água destilada por mais 22h, totalizando 24h de análise. O tempo final foram medidas as massas e espessuras dos corpos de prova.

Os dados foram registrados e o cálculo da variação de massa das amostras, em percentual, pode ser feito a partir da Equação 10:

$$\text{Variação da massa (\%)} = \frac{(M_0 - M)}{(M_0)} \times 100 \quad \text{Equação 10}$$

onde, M_0 é igual a massa dos filmes poliméricos antes de serem imersos nos aquários e M é a massa dos filmes após o estudo de degradação.

5.3.7.3. Variação de massa dos filmes poliméricos – Ensaio de biodegradação

No decorrer dos 52 dias de estudo foram avaliadas as variações de massa dos filmes poliméricos das blendas de TPS, TPS/Q, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e dos compósitos poliméricos de TPS/FC e PEBD/TPS/FC, imersos em água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutrientes (AN).

Foram determinadas as massas iniciais, antes da imergi-las nos aquários. Em intervalos de 7 dias, os filmes foram retirados dos aquários, para determinação das massas, em balança analítica, e espessura, com o auxílio de um micrômetro, para em seguida serem devolvidos aos aquários. O cálculo da variação de massa das amostras, em percentual, pode ser feito a partir da Equação 10:

$$\text{Variação da massa (\%)} = \frac{(M_0 - M)}{(M_0)} \times 100$$

Equação 10

onde, M_0 é igual a massa dos filmes poliméricos antes de serem imersos nos aquários e M é a massa dos filmes após o estudo de degradação.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Preparo das blendas de TPS, TPS/Q, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e dos compósitos poliméricos de TPS/FC e PEBD/TPS/FC no misturador

A obtenção das blendas e dos compósitos poliméricos de polietileno de baixa densidade/amido plastificado com glicerol – PEBD/TPS; polietileno de baixa densidade/amido plastificado com glicerol/quitosana – PEBD/TPS/Q; polietileno de baixa densidade/amido plastificado com glicerol/fibra de coco – PEBD/TPS/FC; amido plastificado com glicerol/quitosana - TPS/Q e amido plastificado com glicerol/fibra de coco – TPS/FC, com variação da proporção de quitosana ou de fibra de coco, além do amido plastificado com glicerol – TPS foi realizada no misturador Haake Rheomix, modelo 600 mixer, com rotores do tipo roller, de acordo com as condições mencionadas na metodologia e estão apresentadas sob a forma de gráficos a seguir.

As Figuras 24 - 27 apresentam os gráficos de torque em função do tempo das blendas e dos compósitos poliméricos. Os dados de torque permitiram avaliar o processo de mistura.

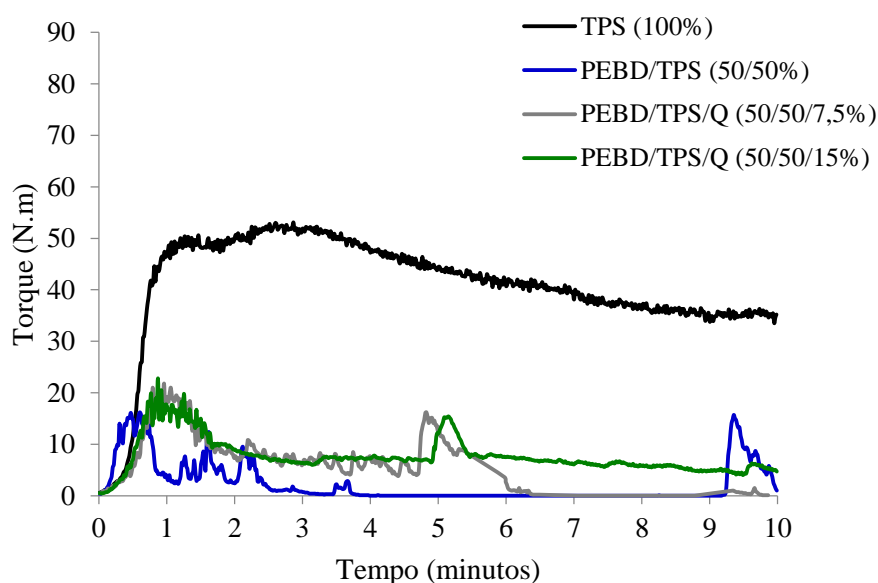


Figura 24. Curvas de torque vs tempo das blendas de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q, além da curva do TPS puro.

Pode-se verificar pela Figura 24 que a mistura de amido e glicerol é de difícil processamento, mostrado pelo aumento do torque, mesmo ao final do tempo de mistura. A adição do polímero sintético PEBD diminuiu bastante os valores de torque, levando-se a conclusão que a presença do polímero flexível aumenta a processabilidade da mistura. A adição de quitosana aumenta ligeiramente os valores de torque, principalmente na proporção de 15%, em massa. Esse comportamento foi atribuído a interação formada entre os biopolímeros (TPS e quitosana).

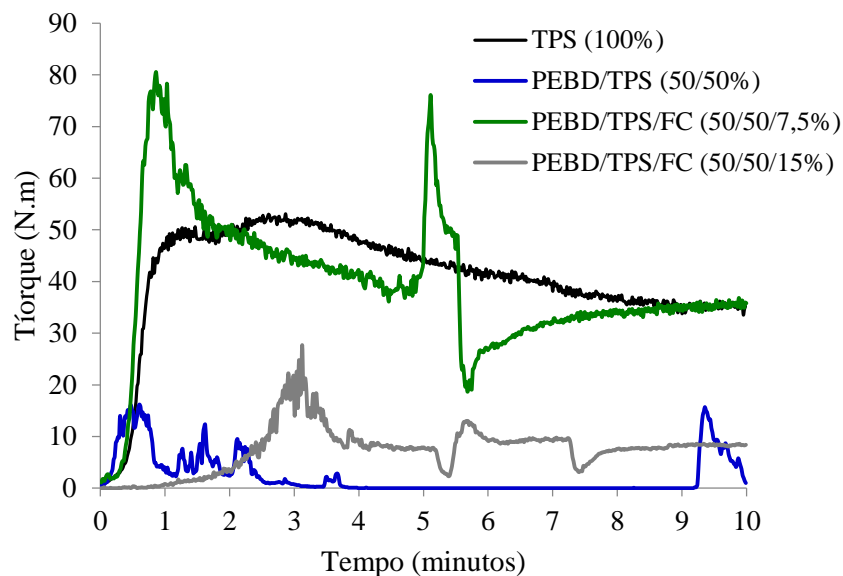


Figura 25. Curvas de torque vs tempo da blenda de PEBD/TPS e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS/FC, além da curva do TPS puro.

Como já havia sido observado anteriormente, a presença do PEBD diminuiu os valores de torque da mistura PEBD/TPS, mostrando melhor processabilidade. No entanto, a presença das fibras de coco, principalmente, com 7,5%, em massa, aumentam os valores de torque, mostrando a característica de reforço das fibras, além da influência da proporção das fibras adicionadas à mistura, na processabilidade, e conseqüentemente, na interação entre os biopolímeros (TPS e fibra de coco), mais observada com 7,5% de fibra de coco.

A adição da quitosana independentemente da proporção diminuiu os valores de torque, indicando a melhoria na processabilidade do TPS (Figura 26).

Como já esperado a presença das fibras de coco aumentaram os valores do torque dos compósitos poliméricos, comprovando a característica de reforço desses materiais fibrosos, acarretando na dificuldade de processamento (Figura 27).

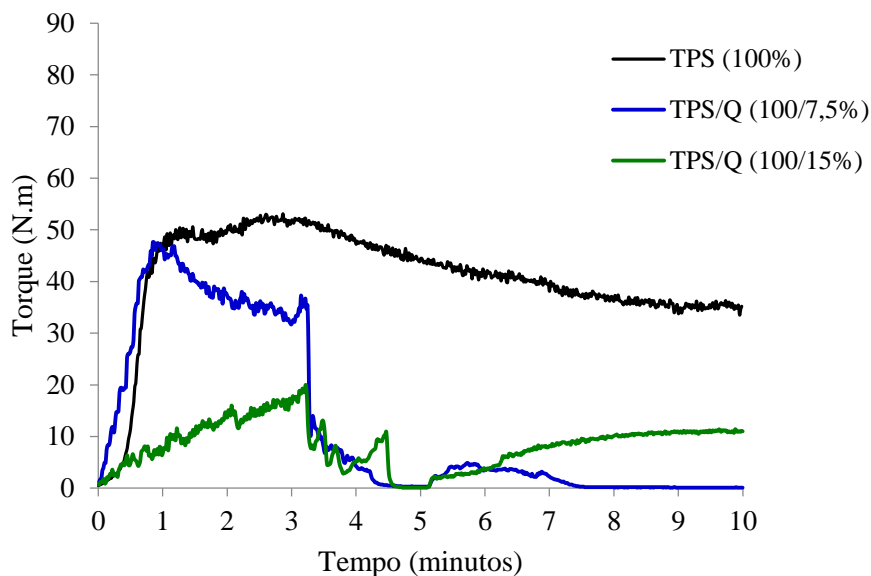


Figura 26. Curvas de torque vs tempo das blendas de TPS/Q, além da curva do TPS puro.

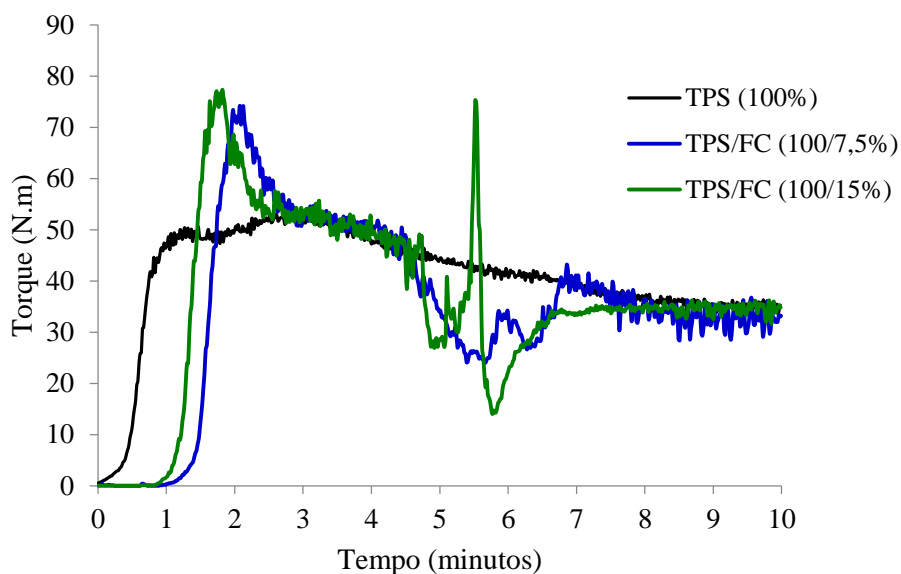


Figura 27. Curvas de torque vs tempo dos compostos poliméricos de TPS/FC, além da curva do TPS puro.

6.2. Caracterização dos materiais poliméricos antes do ensaio de biodegradação.

Os materiais poliméricos puros e misturados para obtenção das blendas e dos compostos foram caracterizados à partir da cristalinidade.

6.2.1. Caracterização dos materiais poliméricos por difração de raios-X (DRX)

6.2.1.1. Curvas de DRX do PEBD e dos biopolímeros puros: amido, quitosana e fibra de coco.

A Figura 28 apresenta as curvas de DRX dos polímeros puros.

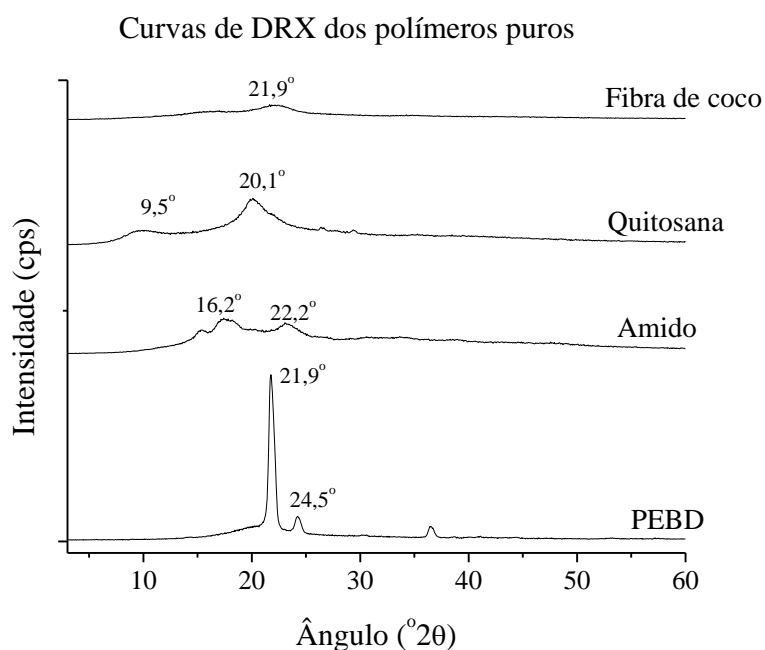


Figura 28. Curvas de DRX dos polímeros puros.

Pode-se observar por esta figura que o PEBD apresenta uma cristalinidade bem mais acentuada do que os outros componentes das blendas e compósitos poliméricos, além de apresentar dois picos bastante intensos e finos, em torno de 21,9 e 24,5° (2θ), indicando que o polietileno de baixa densidade é um material semicristalino.

Os resultados da análise de difração de raios-X (DRX) do amido, da quitosana (Q) e da fibra de coco (FC) mostraram que os biopolímeros apresentaram baixa cristalinidade, com os difratogramas apresentando picos de raios-X bastante alargados, centralizados em aproximadamente 16,2° e 22,2° (2θ) para o amido, 20,1° (2θ) para a quitosana e 21,9° (2θ) para a fibra de coco.

Lima et al. (2012) verificaram que o amido de milho apresenta três picos de intensidade e um grau de cristalinidade em torno de 32%. A quitosana também apresenta mais de um pico de cristalinidade bastante alargados, confirmando sua tendência de baixa cristalinidade, em torno de 25,0%.

De acordo com Tomczak (2010) a fibra de coco apresenta uma cristalinidade em torno de 40%. A fibra de coco utilizada neste trabalho apresentou um pico bastante amorfo, de acordo com a análise de difração de raios-X. Esse resultado foi atribuído ao possível tratamento térmico sofrido pelo material antes de ser comercializado como fibra seca.

6.2.1.2. Curvas de DRX das blendas e dos materiais compósitos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC.

As Figuras 29 e 30 mostram as curvas de DRX das blendas de TPS, TPS/Q, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e dos compósitos poliméricos de TPS/FC e PEBD/TPS/FC.

As curvas de DRX das blendas TPS/Q e dos compósitos poliméricos de TPS/FC apresentaram os picos de cristalinidade bem menos intensos do que a amostra de TPS, independentemente da proporção de quitosana ou fibra de coco. Este resultado demonstra que a presença da quitosana e da fibra de coco interage com o amido favorecendo a possível formação de uma blenda amorfa, ocorrendo a diminuição da cristalinidade dos materiais poliméricos.

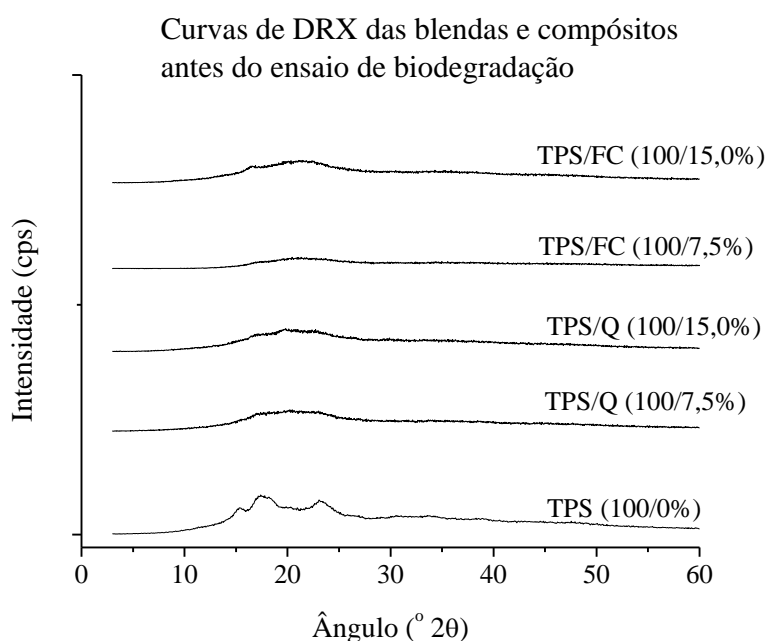


Figura 29. Curvas de DRX das blendas de TPS, TPS/Q e dos compósitos poliméricos de TPS/FC, com variação da proporção da quitosana e da fibra de coco.

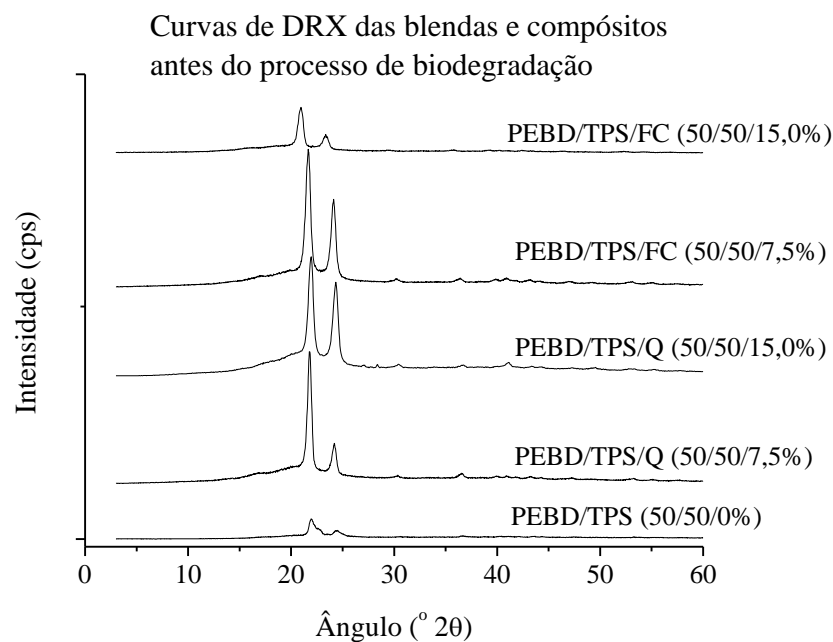


Figura 30. Curvas de DRX das blendas de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS/FC, com variação da proporção da quitosana e da fibra de coco.

Como era esperado, a presença do amido termoplástico diminuiu a intensidade dos picos de cristalinidade do polietileno de baixa densidade, levando-se a conclusão que mesmo sem interagir com o polímero sintético o biopolímero plastificado interfere no arranjo das cadeias poliméricas do polímero sintético. No entanto, a adição da quitosana ou da fibra de coco demonstra que a presença desses biopolímeros influenciou na ordenação das cadeias de PEBD e amido, acarretando em maior cristalinidade das blendas e dos compósitos poliméricos.

Uma possível explicação para tal fato é que a interação entre o amido e a quitosana ou a fibra de coco tenha se intensificado numa concentração em torno de 7,5% e isso provocou o aumento da cristalinidade dos materiais poliméricos. Outro fator que pode ser levado em consideração é que devido a essa interação uma parte do PEBD ficou inerte, contribuindo para o aumento da cristalinidade.

A cristalinidade dos materiais poliméricos tem grande influência no processo de biodegradação. Jenkins and Harrison (2008) estudaram a biodegradação enzimática da policaprolactona, que é um poliéster alifático, semicristalino e biodegradável. Esses autores concluíram, assim como Campos et al., (2011), que a biodegradação de polímeros ocorre inicialmente nas regiões amorfas, e subsequentemente nas regiões cristalinas. Esses autores citam que a taxa de degradação é influenciada pelo tamanho dos cristais (esferulitos).

Longo et al., (2011) também citam em seu estudo de degradação do polipropileno, que durante o processo de degradação de materiais poliméricos, a difusão do oxigênio

ocorre predominantemente nas regiões amorfas, ligando a degradabilidade à história térmica do material.

Neste estudo, as blendas e compósitos poliméricos contendo amido termoplástico e quitosana ou fibra de coco apresentaram muito baixa cristalinidade, favorecendo o processo de biodegradação, durante o ensaio nos diferentes meios hídricos. No entanto, como esperado, a presença do polímero sintético (PEBD) aumentou a cristalinidade das blendas e dos materiais compósitos, e consequentemente dificultou o processo de biodegradação destes materiais.

6.2.2. Absorção de água pelos materiais poliméricos ASTM-D570

A Figura 31 apresenta a variação de massa das amostras no período de 02 e 24 horas, na água destilada.

Pode ser verificado pela figura que todas as amostras aumentaram suas massas logo após 02 horas de ensaio. As amostras de TPS, TPS/Q e TPS/FC apresentaram maior variação de massa (quase 100% da massa inicial), do que as amostras contendo PEBD, o que já era esperado devido à maior hidrofiliabilidade dos biopolímeros (amido, quitosana e fibra de coco). Essas amostras se transformaram em um gel, não sendo possível medir suas espessuras e nem a pesagem final da amostra TPS/Q (100/15,0%). Porém as amostras de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC apresentaram menor absorção de água após 24 horas de ensaio (em torno de 16,1% da massa inicial), comprovando a resistência do material sintético em absorver água. Essas amostras apresentaram aumento da espessura de seus corpos de prova em torno de 5,1%, após 02 de ensaio e 8,4%, após 24 horas de ensaio.

A presença de plastificantes, principalmente o glicerol, também contribui para a adsorção de água e solubilidade dos filmes de amido já foi observado por muitos autores. Por exemplo, Dias (2008), Mali et al. (2010) e Silva (2011) mencionam em seus trabalhos que filmes com maiores concentrações de plastificante apresentam maior poder de adsorção de água. O aumento da hidrofiliabilidade dos filmes com a quantidade de plastificante pode ser atribuído à maior disponibilidade de grupos hidroxilas para a ligação com a água.

Almeida et al. (2013) relataram em seu trabalho que a velocidade de difusão de moléculas permeantes, como a água, em cadeias poliméricas, depende do número de moléculas do permeante, do tamanho dos espaços vazios entre as cadeias poliméricas e do grau de compactação dessas cadeias. Esses autores citam que cadeias de amido, em geral apresentam maior densidade, grau de compactação e menores espaços vazios, conferindo alguma resistência à penetração da água, o que justifica um índice de intumescimento mais lento, quando comparados à celulose bacteriana utilizada no estudo. No entanto, a concentração do plastificante (glicerol) presentes nos filmes formados por blendas reduzem o índice de intumescimento devido ao caráter higroscópico, que aumenta a afinidade e a solubilidade dos filmes na água.

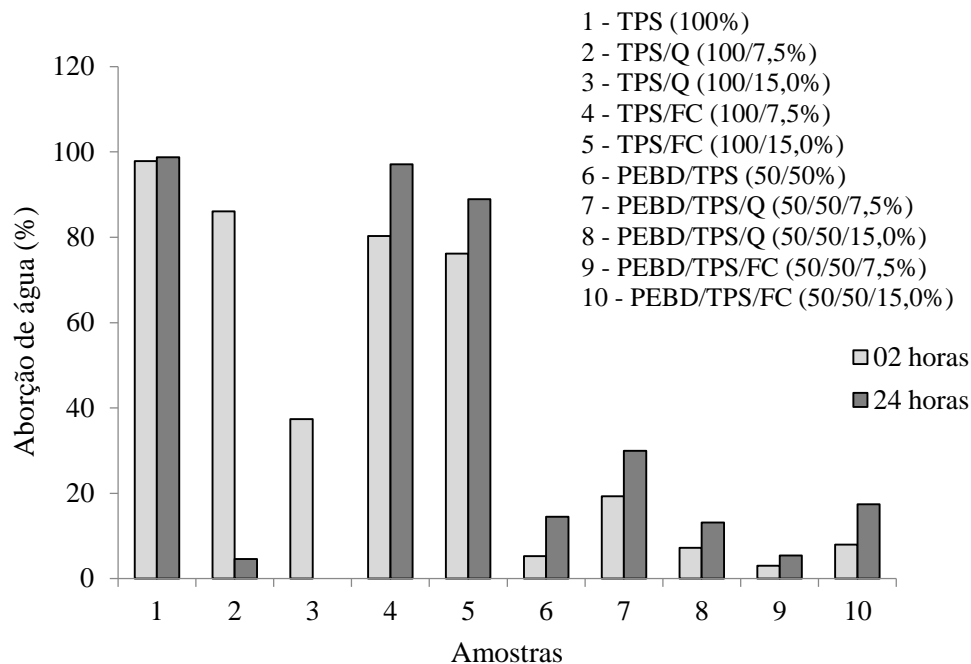


Figura 31. Variação de massa das amostras no período de 02 e 24 horas (ASTM-D570).

6.3. Análise dos materiais poliméricos após o ensaio de biodegradação.

6.3.1. Variação da massa dos materiais poliméricos após o ensaio de biodegradação.

As amostras de TPS, TPS/Q e TPS/FC sofreram processo de absorção de água e após 24 horas de exposição aos meios hídricos essas amostras já haviam modificado muito o valor da massa e da espessura inicial, se tornando um gel (processo de gelificação), não sendo possível a pesagem durante o ensaio de biodegradação. No entanto, as amostras de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC apresentaram variação de massa durante os dias de ensaio, na água do rio (AR), água destilada (AD) e água com nutrientes (AN) (Figuras 32 – 34).

As amostras de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC apresentaram aumento da massa inicial após 12 dias de ensaio na água de rio (AR). As massas permaneceram constantes por mais 32 dias e depois desse período, as amostras perderam massa. Todos os três meios hídricos (água de rio – AR, água destilada – AD e água com nutrientes – AN) apresentaram o mesmo comportamento. A variação de massa de todas as amostras, ao final do ensaio de biodegradação, está apresentada na Figura 35.

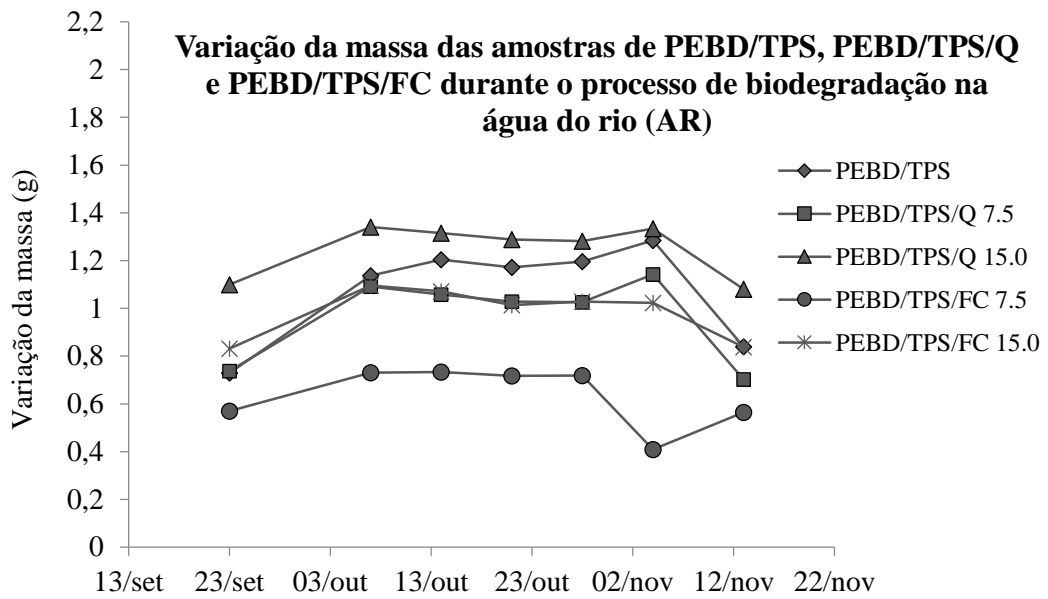


Figura 32. Variação de massa durante os dias de ensaio na água do rio (AR).

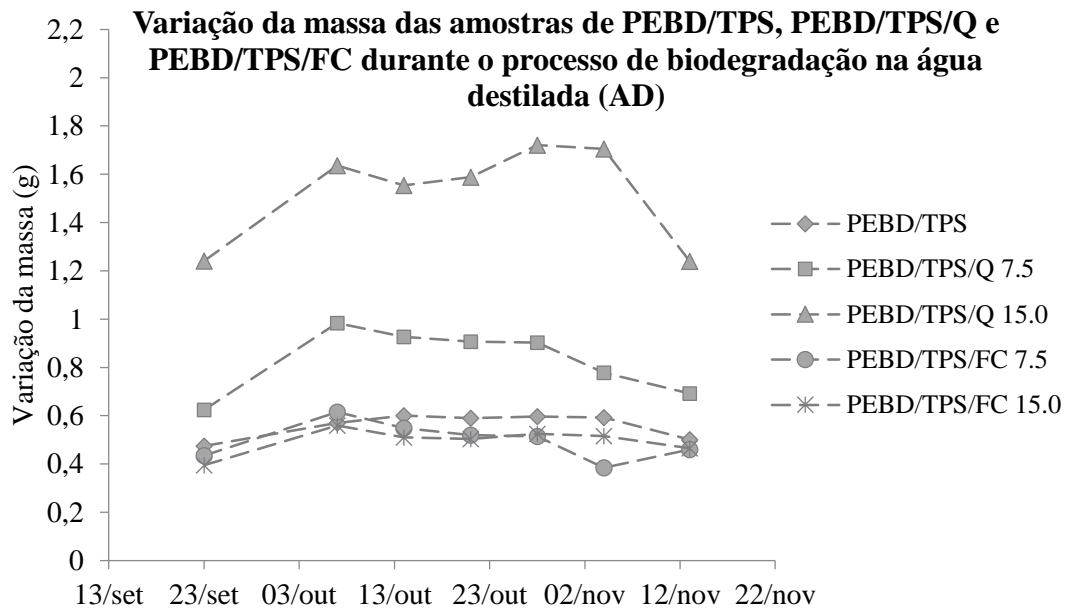


Figura 33. Variação de massa durante os dias de ensaio na água destilada (AD).

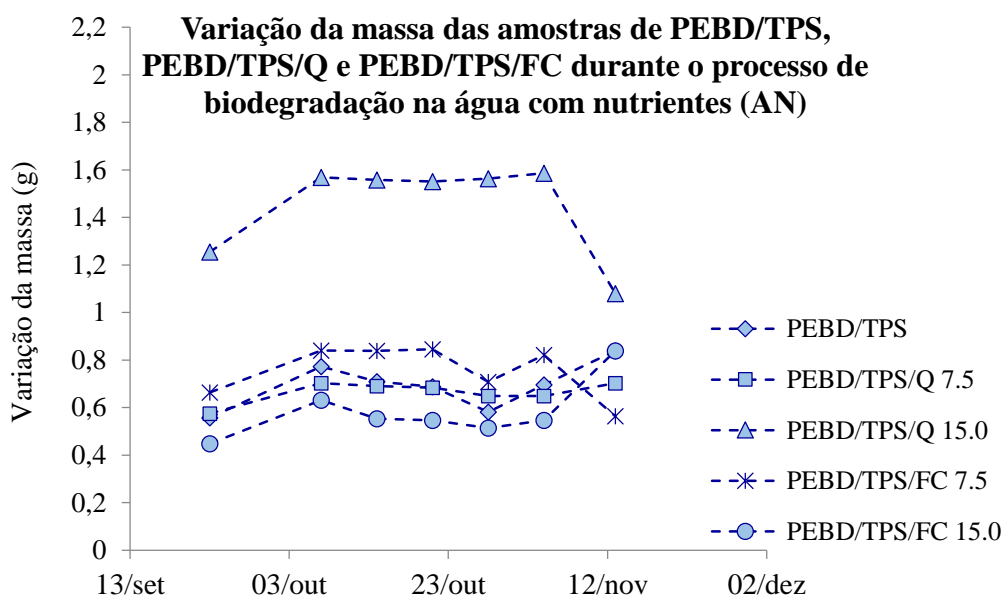


Figura 34. Variação de massa durante os dias de ensaio na água com nutrientes (AN).

Pode ser observado pela figura que as amostras de TPS, TPS/Q e TPS/FC perderam a maior parte de sua massa independentemente do meio hídrico. Somente a amostra contendo 7,5% de fibra de coco é que ganhou quase o dobro de sua massa durante o período de ensaio de degradação na água destilada. Todas as outras amostras das blendas e dos compósitos poliméricos de biopolímeros perderam massa durante o período de biodegradação, mostrando a susceptibilidade dessas amostras ao processo de degradação. Os meios de água de rio (AR) e a água com nutrientes (AN) causaram uma perda de mais de 50% da massa inicial. A presença da fibra de coco diminuiu a perda de massa das amostras, mostrando a atuação de reforço desse material.

As amostras de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC apresentaram variação de massa muito menor quando comparadas as amostras de biopolímeros somente. Essas amostras mostraram um comportamento um pouco diferente, dependente do meio hídrico e da composição da mistura.

Vanin et al (2004) e Faria e Franchetti (2010) consideram que a degradação hidrolítica de polímeros semicristalinos ocorre em duas fases. O primeiro é composto pela penetração da água na superfície do material, atacando as ligações químicas da fase amorfa e convertendo longas cadeias de polímeros em partes menores, e, eventualmente, em fragmentos solúveis. Por causa disto, não é observado, inicialmente, uma redução na massa molar da fase amorfa, sem perder qualquer propriedade física. Depois disso, a perda das propriedades físicas é iniciada, e a água começa a fragmentar a parte mais ordenada. Na segunda fase, a fragmentação ocorre como um resultado de ataque enzimático, o que provoca uma perda de massa do polímero rápido (VANIN et al., 2004, FARIA e FRANCHETTI, 2010).

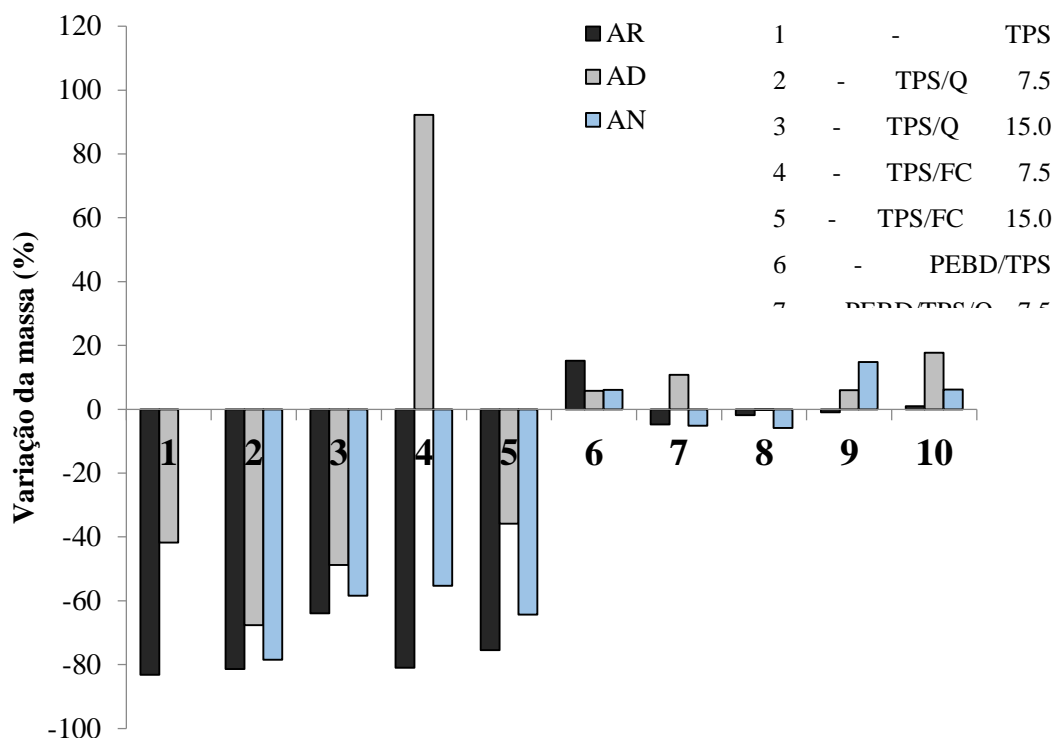


Figura 35. Variação de massa das amostras após o ensaio de degradação nos três meios hídricos (AR, AD e AN).

6.3.2. Caracterização dos materiais poliméricos por difração de raios-X (DRX) após o ensaio de biodegradação.

As blendas e os compósitos poliméricos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC foram caracterizados, à partir da cristalinidade, após terem sofrido o processo de biodegradação nos meios hídricos: água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutrientes (AN).

O aumento do grau de cristalinidade dos polímeros biorreabsorvíveis semicristalinos é influenciado pela disposição das cadeias poliméricas na taxa de absorção de água pelo material. Assim como Vanin et al (2004) e Faria e Franchetti, (2010), Barbanti et al. (2006) também consideram que o processo de biodegradação ocorre em dois estágios: primeiro a degradação consiste na penetração e difusão das moléculas de água nas regiões amorfas do material, e subsequente cisão hidrolítica das ligações ésteres das cadeias poliméricas, e segundo se dá quando parte considerável da região cristalina é degradada. Dessa forma, há um aumento do percentual da porção cristalina e pela formação de novos cristais, através do rearranjo das cadeias menores, originadas no processo de degradação.

6.3.2.1. Curvas de DRX das blendas e dos materiais compósitos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC em água de rio (AR).

As Figuras 36 e 37 apresentam as curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de TPS/Q, TPS/FC e PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q, PEBD/TPS/FC, respectivamente.

A blenda de TPS (Figura 36) não teve amostra suficiente para realização da análise. As blendas de TPS/Q e os compósitos poliméricos de TPS/FC ainda apresentaram os picos de cristalinidade, porém com menor intensidade e bastante alargados, levando à conclusão que essas amostras absorveram água e diminuíram a sua cristalinidade, e posteriormente sofreram degradação, predominantemente nas cadeias amorfas dos biopolímeros amido, quitosana e celulose. O aparecimento de dois pequenos picos de cristalinidade mostra que ocorreu a modificação das cadeias cristalinas do amido após o processo de biodegradação.

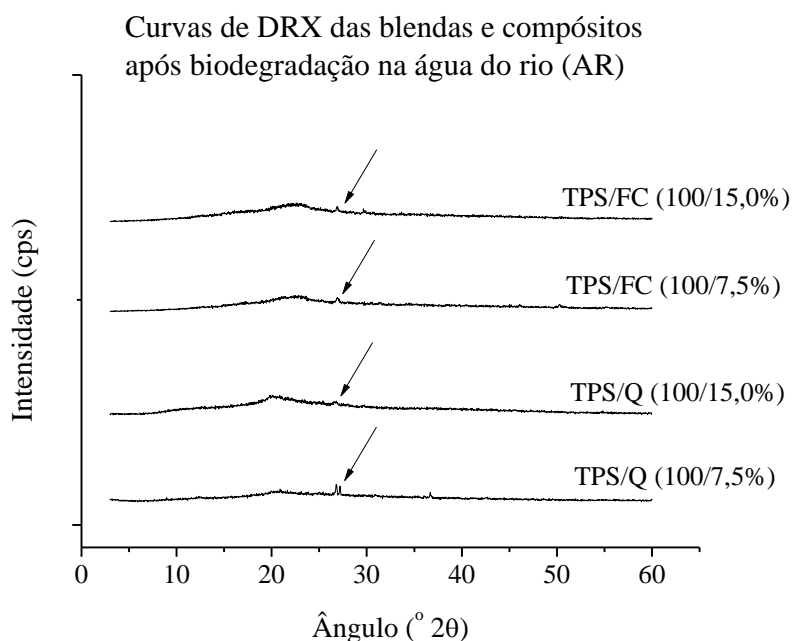


Figura 36. Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de TPS, TPS/Q e TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água de rio (AR).

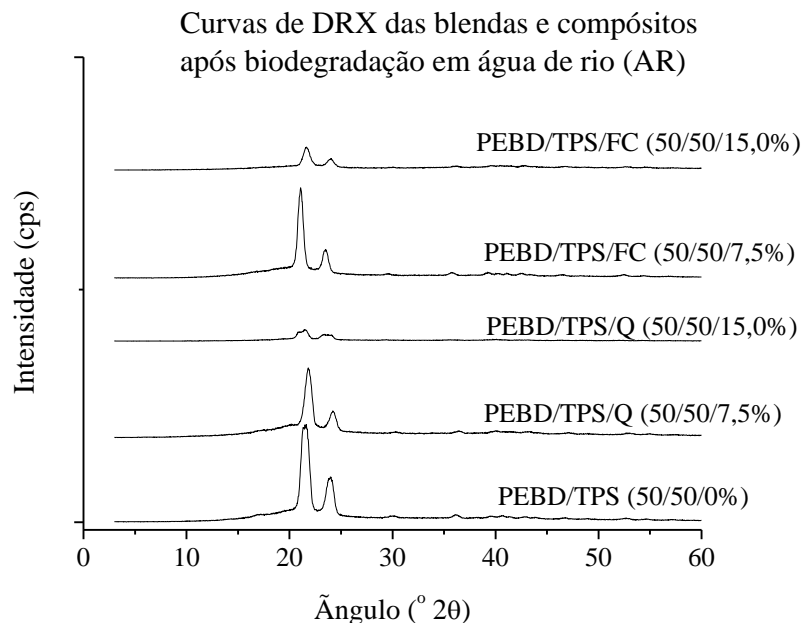


Figura 37. Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água de rio (AR).

A Figura 37 mostra que os picos de cristalinidade relacionados ao PEBD, dos filmes contendo quitosana e fibra de coco, diminuíram de intensidade. Esse comportamento pode estar relacionado com a absorção de água e posterior desorganização das cadeias após o processo de biodegradação, influenciada pela degradação das cadeias amorfas dos biopolímeros quitosana e celulose (fibra de coco). No entanto, a presença do polímero sintético pode retardar a difusão de água entre as cadeias e conseqüentemente ainda apresentar alguma cristalinidade. A mistura de PEBD/TPS aumentou a intensidade dos picos relacionados ao PEBD, quando comparada com a amostra antes do processo de biodegradação, e foi relacionada com a degradação das cadeias amorfas de amido, deixando a amostra mais cristalina.

6.3.2.2. Curvas de DRX das blendas e dos materiais compósitos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC em água destilada (AD).

As Figuras 38 e 39 apresentam as curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de TPS, TPS/Q, TPS/FC e PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q, PEBD/TPS/FC, respectivamente.

Os filmes de amido termoplástico com quitosana e fibra de coco apresentaram o esboço dos picos de cristalinidade relacionados ao amido, mostrando que a modificação na estrutura cristalina desse biopolímero, na água destilada, é bem mais lenta do que na água de rio, devido ao processo de biodegradação ser mais lento.

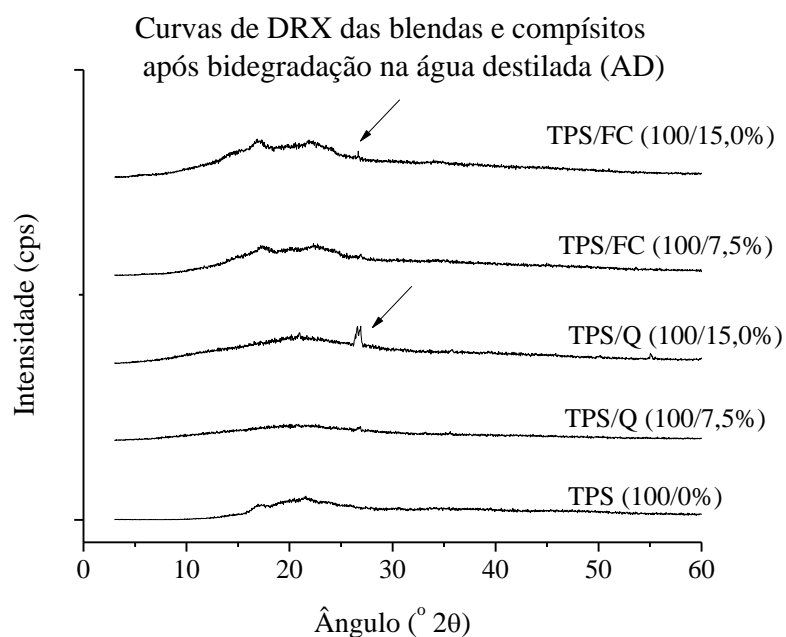


Figura 38. Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de TPS, TPS/Q e TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água destilada (AD).

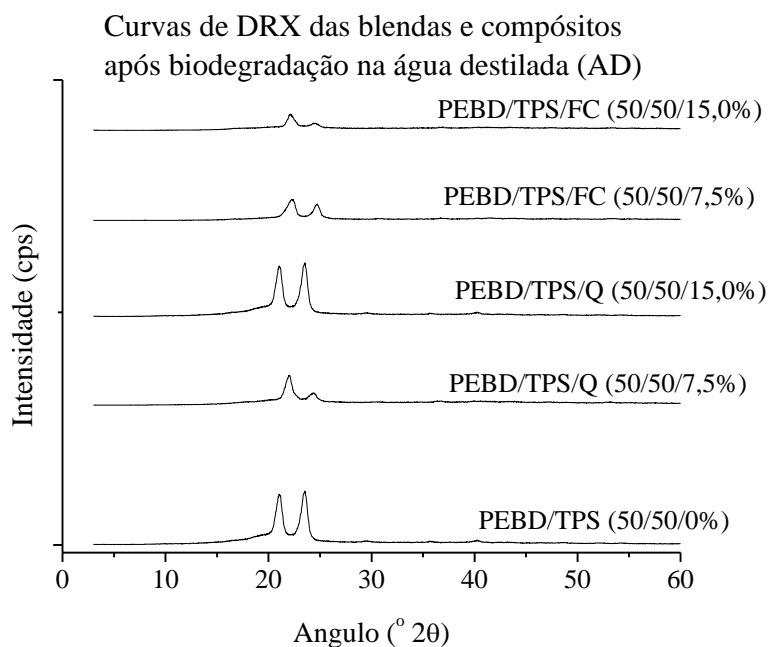


Figura 39. Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água destilada (AD).

Os filmes contendo PEBD apresentaram diminuição na intensidade dos picos de cristalinidade, comprovando o processo de biodegradação na água destilada, porém esse processo é mais lento, acontecendo inicialmente a absorção de água destilada, pelas amostras, como já havia sido mostrado pela análise de ASTM-D570. A análise de variação de massa (Figura 35) mostrou que durante o período de ensaio de biodegradação em água destilada esses filmes aumentaram ligeiramente sua massa. Esse processo de difusão de água nas amostras foi considerado anterior ao processo de hidrólise enzimática, na presença de micro-organismos e quebra das cadeias poliméricas, o que proporcionou a diminuição da cristalinidade.

6.3.2.3. Curvas de DRX das blendas e dos materiais compósitos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC em água com nutrientes (AN).

As Figuras 40 e 41 apresentam as curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC, respectivamente.

As amostras de TPS e TPS/Q não puderam ser analisadas devido à sua alta perda de massa por biodegradação.

As amostras de TPS/FC tiveram o mesmo comportamento na água com nutrientes (AN) que o apresentado na água destilada (AD). Com a presença de ligeiros picos de cristalinidade correspondente ao amido.

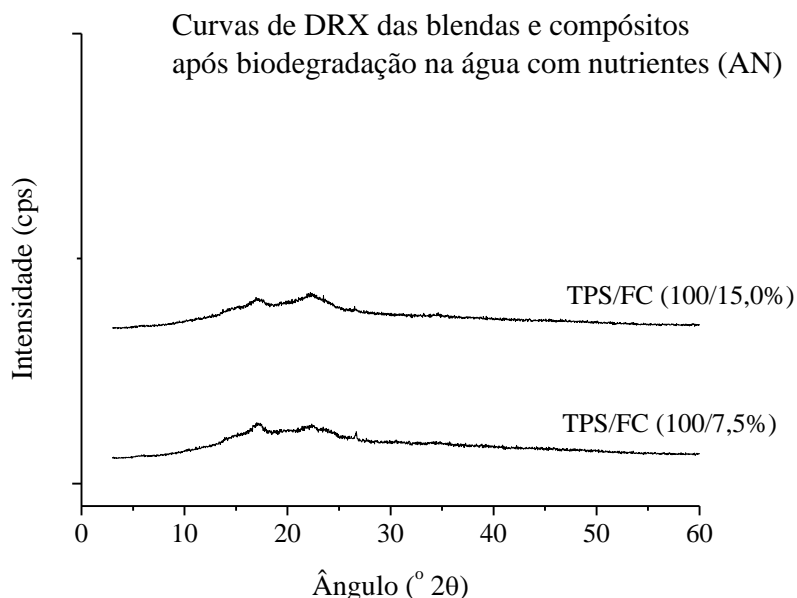


Figura 40. Curvas de DRX dos compósitos poliméricos de TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água com nutrientes (AN).

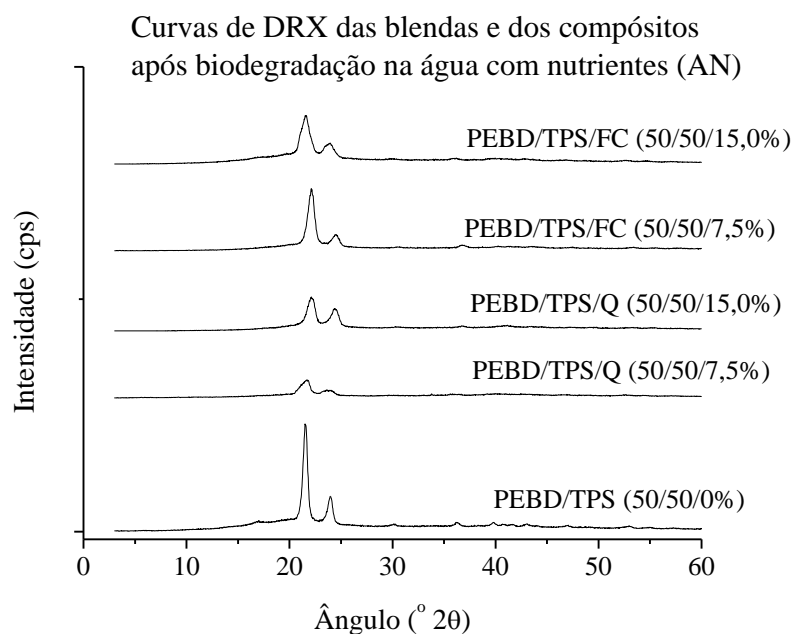


Figura 41. Curvas de DRX das blendas e dos compósitos poliméricos de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC após o ensaio de biodegradação em água com nutrientes (AN).

Os picos de cristalinidade mais acentuados apresentados pela amostra de PEBD/TPS indicam que, como na água de rio (AR), ocorreu a degradação das cadeias amorfas de amido, deixando a amostra mais cristalina. As misturas contendo quitosana e fibra de coco apresentaram diminuição na intensidade dos picos de cristalinidade, comprovando que a biodegradação provoca desorganização nas cadeias poliméricas do PEBD e dos biopolímeros.

6.4. Análise físico-química dos meios hídricos após submissão ao ensaio de biodegradação.

Os meios hídricos: água do rio Valão dos Bois, a água contendo nutrientes e a água destilada (referência) foram analisados após serem utilizados no ensaio de biodegradação dos materiais poliméricos de TPS, TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC em diferentes composições.

6.4.1. Condutividade

A Figura 42 apresenta as variações da condutividade da água de rio (AR), água destilada (AD) e da água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e PEBD/TPS (50/50%).

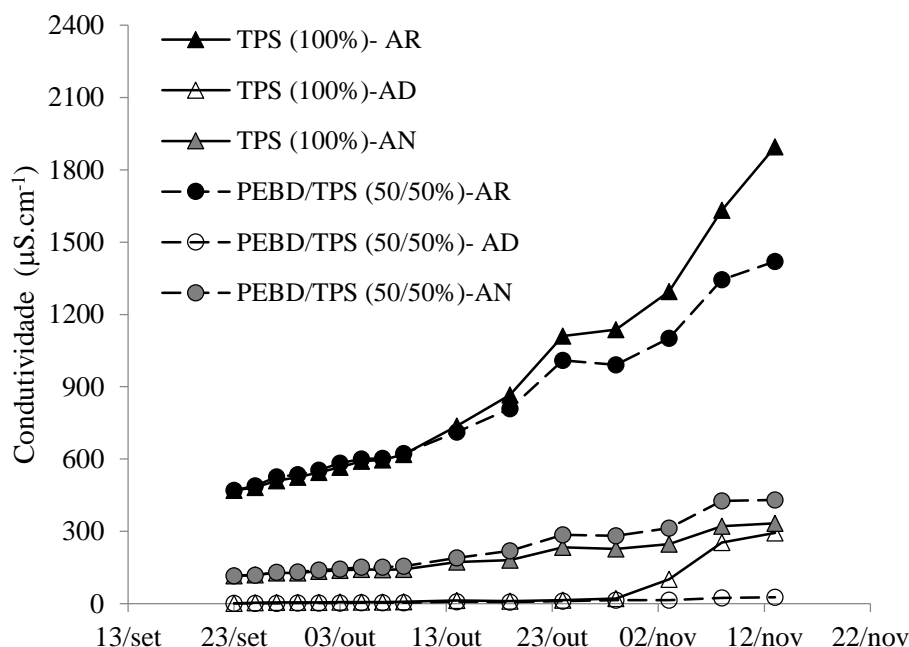


Figura 42. Variação da condutividade da água de rio (AR), água destilada (AD) e da água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e PEBD/TPS (50/50%)

Os valores obtidos para água de rio foram superiores aos demais ambientes, como esperado, visto que seus valores representam, inicialmente, a carga mineral presente na água, devido a lixiviação de sólidos totais dissolvidos, dos quais se destacam: compostos aniônicos, cloretos, sulfatos, nitratos e fosfatos e compostos catiônicos, sódio, magnésio, cálcio, ferro, alumínio e amônio.

A medida que a quantidade de sólidos totais dissolvidos na água aumenta, a condutividade aumenta de forma linear, fazendo com que a água de rio apresente um maior potencial na transferência de cargas elétricas à medida que mais sólidos dissolvidos forem formados pelo processo de degradação (AMORIM et al., 2012).

Na água destilada, isenta de outros componentes que não seja H_2O , a condutividade é praticamente zero $\mu\text{S}/\text{cm}$, o que indica que a água é um isolante elétrico.

Porém, a água é um solvente universal e em interação com o meio acaba por incorporar compostos gasosos em sua composição, pelo simples contato com o ar o que altera sua composição até a obtenção do equilíbrio com os gases do meio.

Altos valores podem indicar características corrosivas da água. O limite máximo estabelecido para águas naturais classe II, é de 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CETESB, 2009), porém, podem atingir 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ em corpos d'água que recebem efluentes domésticos e industriais (cetesb.sp.gov.br, 2009).

As curvas de TPS apresentam maior condutividade, em relação às curvas de PEBD/TPS, pois a relação de hidrofiliicidade/hidrofobicidade é maior em filmes TPS. A presença de plastificantes, como o glicerol, tem um maior efeito na adsorção de água, o que ocasiona um aumento da hidrofiliicidade dos filmes poliméricos, por atribuir maior disponibilidade de grupos hidroxilas para a ligação com a água (SILVA, 2011). Além disso, as regiões amorfas do amido absorvem água e facilitam o processo de degradação do material.

As Figuras 43-46 apresentam os gráficos de condutividade da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%), TPS/Q (100/7,5%), TPS/FC (100/7,5%); TPS/Q (100/15,0%), TPS/FC (100/15,0%), das amostras de PEBD/TPS (50/50%), PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%); PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%), respectivamente.

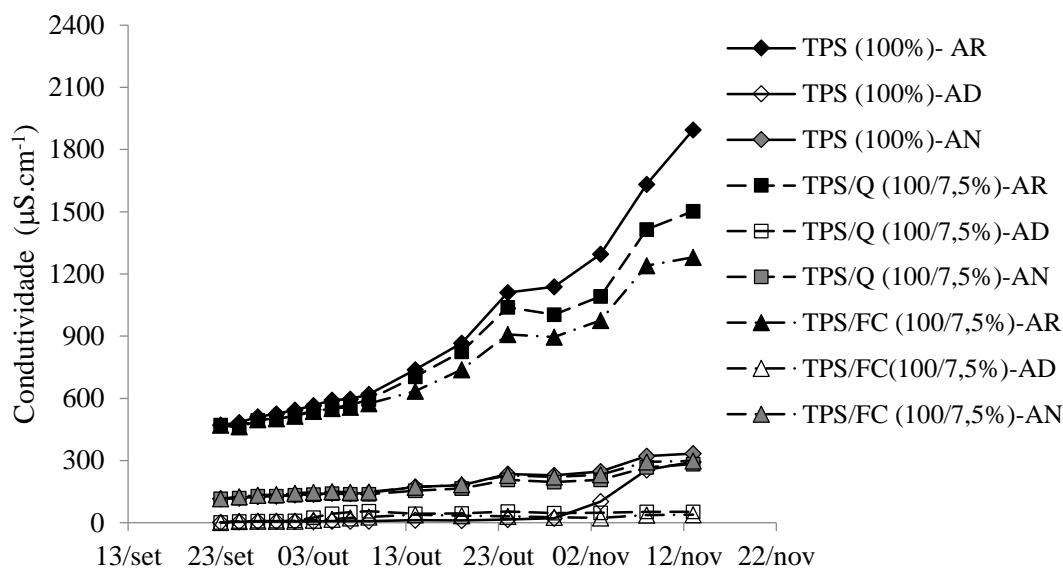


Figura 43 Variação de condutividade da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%)

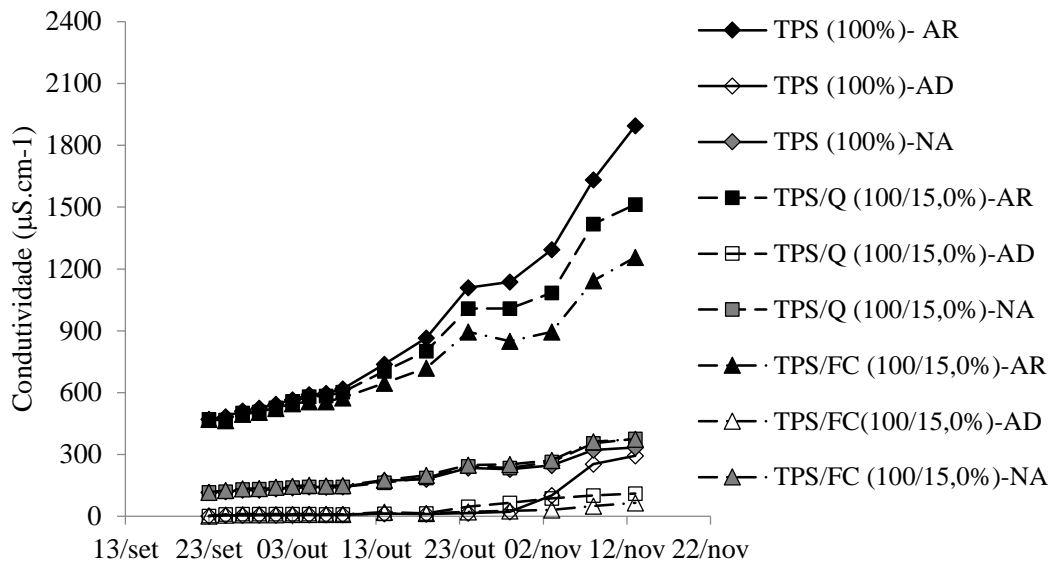


Figura 44 Variação de condutividade da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%)

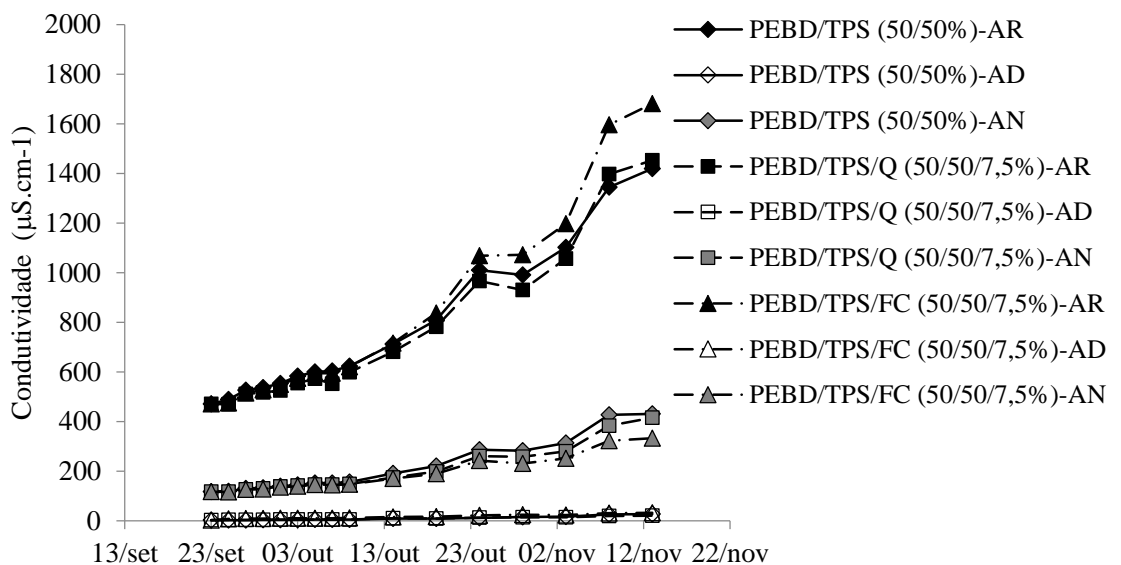


Figura 45 Variação de condutividade da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%)

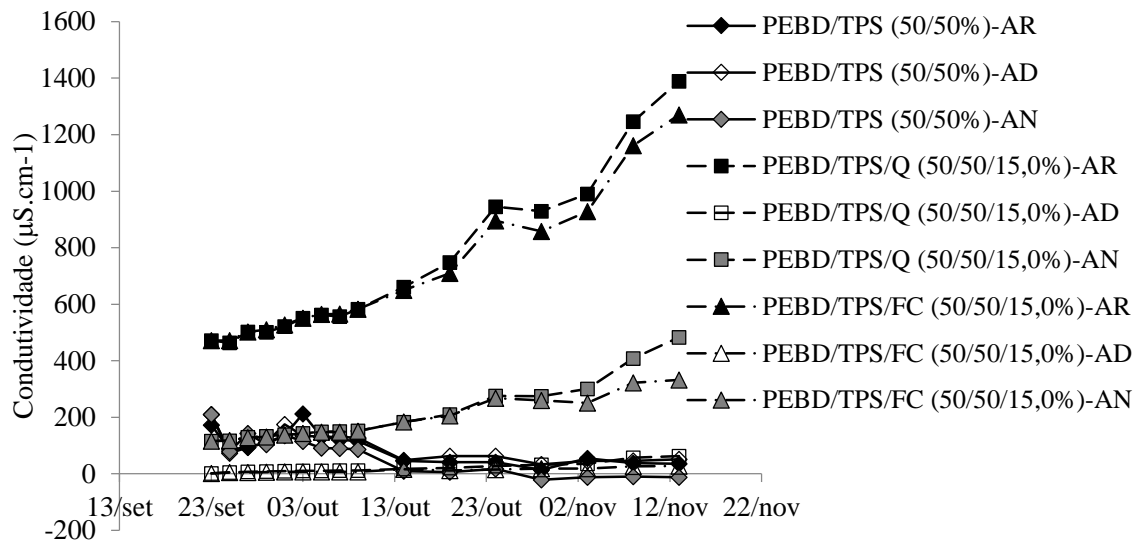


Figura 46 Variação de condutividade da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%)

Filmes poliméricos com quitosana TPS/Q e PEBD/TPS/Q obtiveram valores de condutividade superiores a filmes com fibra de coco, em todos os meios. Segundo FECHINE, 2013, a celulose, presente na fibra de coco, possui uma alta porcentagem de cristalinidade, o que resulta em uma velocidade de biodegradação menor se comparada à do amido, que apresenta menor cristalinidade. O alto empacotamento das cadeiras na região cristalina tornam os grupos hidrolisáveis inacessíveis às enzimas.

A formação do biofilme, na superfície do material, é formado sobretudo pela água, e isso proporciona um eletrólito que aumenta a condutividade na superfície do polímero (FECHINE, 2013).

6.4.2. Potencial Hidrognônico (pH)

As Figuras 47 – 51 apresentam as variações de pH das amostras de TPS, blendas e compósitos poliméricos de TPS/Q, TPS/FC, PEBD/TPS/Q, PEBD/TPS/FC, em diferentes composições.

Inicialmente, os valores de pH mantiveram-se dentro do limite recomendado pela Resolução CONAMA 357/2005 para águas de classe 2, ou seja, pH entre 6 e 9, sendo os valores de água de rio maiores que os outros meios (LIRA, 2014).

Em água de rio, as alterações de pH podem ter origem natural (dissolução de rochas, fotossíntese) ou antropogênica (despejos domésticos e industriais).

A biota aquática exerce influência marcante sobre o pH da água, pois o consumo de CO₂ durante o dia, pelo processo fotossintético, a partir das macrófitas aquáticas e algas, pode elevar o pH do meio. Outros fatores que podem influenciar os valores de pH

da água são os despejos domésticos e industriais, através da oxidação da matéria orgânica e despejo de químicos (SPERLING,1996 *apud* PAIVA; SOUZA, 2010).

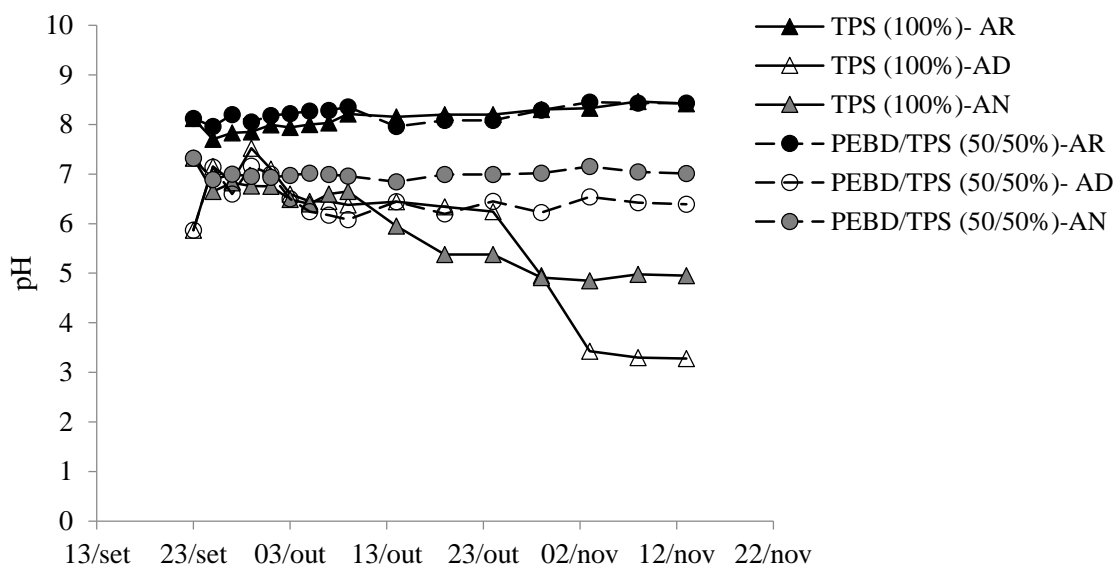


Figura 47. Variações de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e PEBD/TPS (50/50%)

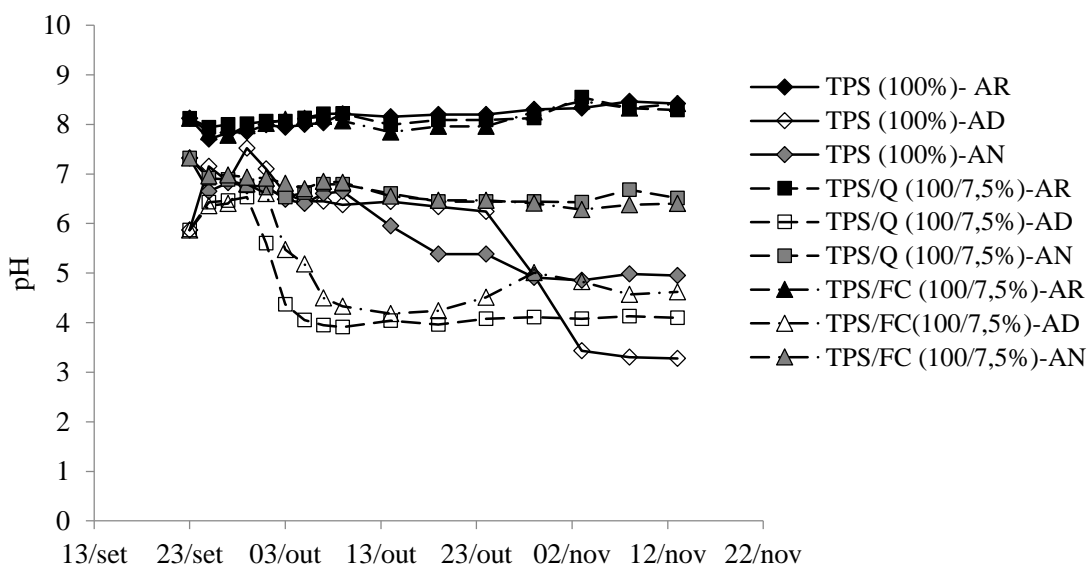


Figura 48. Variações de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%)

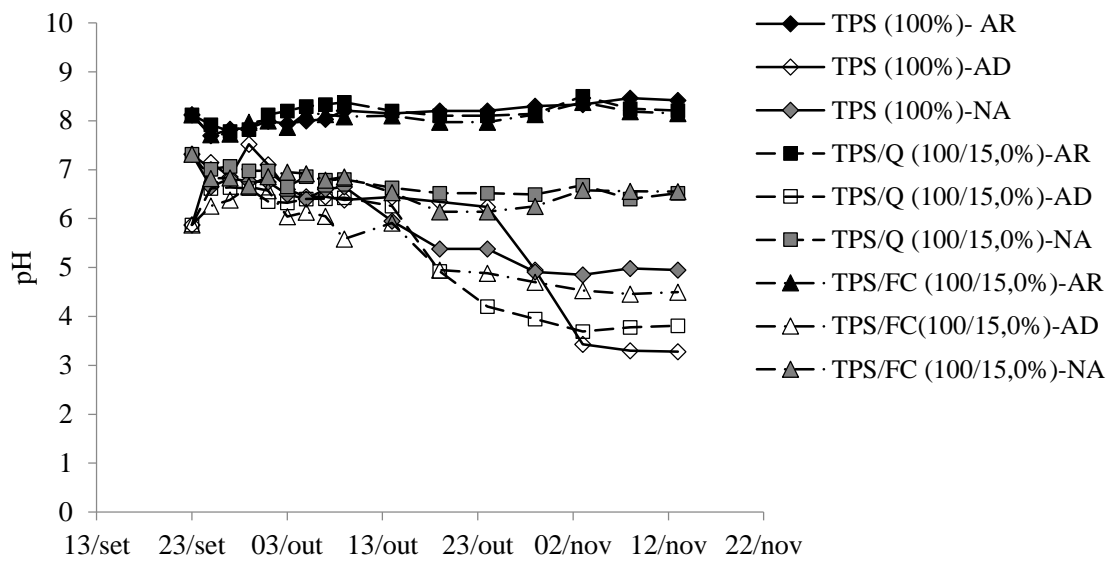


Figura 49. Variações de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%)

Ao longo do estudo, conforme o material polimérico foi sendo degradado, os filmes TPS, imersos em água destilada, apresentaram uma variação maior do pH. Os valores foram decrescendo ao longo do tempo. O processo de difusão do material em água é crescente. De acordo com, MATOS, 2015, materiais orgânicos em processo de degradação bioquímica aeróbia podem apresentar o valor do pH diminuído, em virtude da formação de ácidos orgânicos, o que o torna mais ácido. A liberação de CO₂ no processo de respiração dos micro-organismos aeróbios formam ácido carbônico em água.

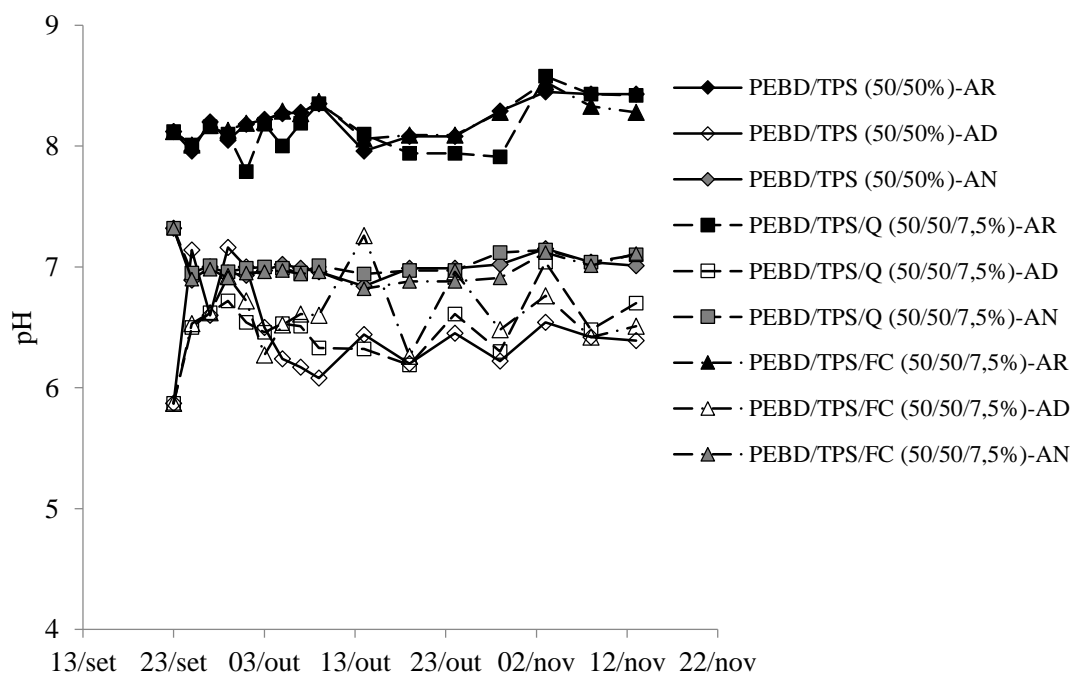


Figura 50. Variações de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%)

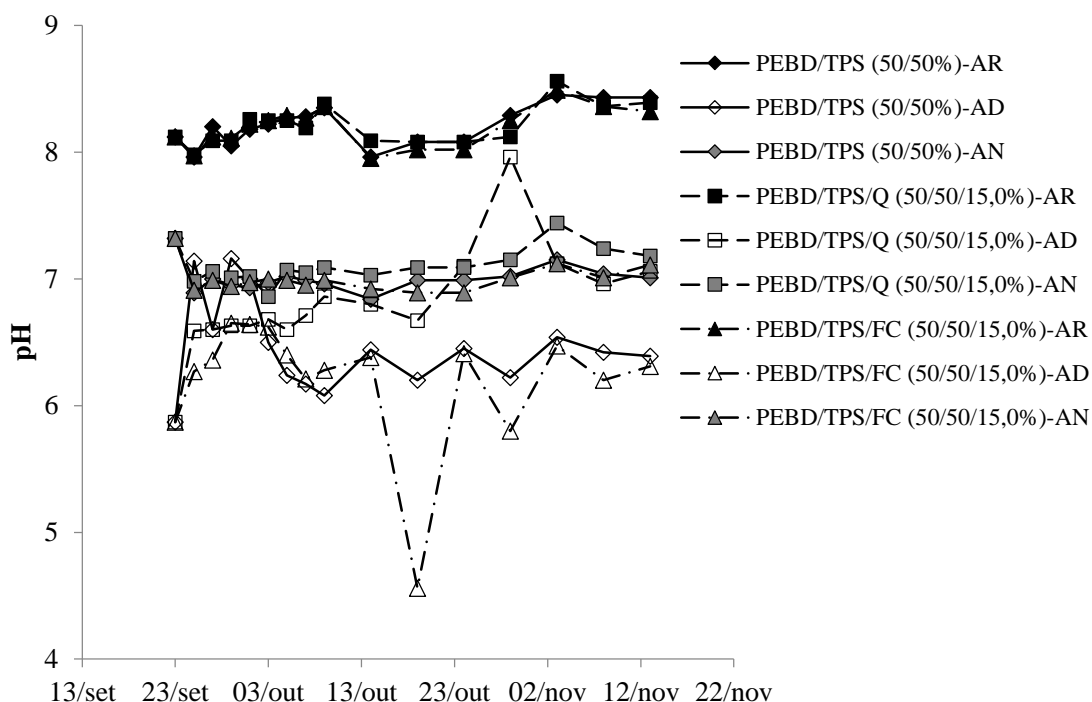


Figura 51. Variações de pH da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%)

Observou-se uma linearidade dos valores de pH nos filmes contendo PEBD, em relação aos filmes contendo apenas TPS, TPS/Q e TPS/FC, devido ao menor grau de despolimerização e conseqüentemente, menor degradação do material.

6.4.3. Turbidez

A turbidez de uma amostra de água representa o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (esta redução dá-se por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e detritos orgânicos, tais como algas e bactérias, plâncton em geral. Os esgotos domésticos e diversos efluentes industriais também provocam elevações na turbidez das águas (CETESB, 2009)

Neste estudo, observou-se que os valores de turbidez em água de rio sofreram um aumento inicial e posteriormente uma queda, enquanto que em outros meios permaneceram crescentes.

A atividade microbiológica fornece uma maior turbidez ao meio, por facilitar o processo de despolimerização do material a ser degradado, aumentando a quantidade de sólidos dissolvidos em água. Com o consumo da matéria orgânica, proveniente dos filmes poliméricos, há um decréscimo gradativo de nutrientes disponíveis, reduzindo assim a turbidez do meio.

As Figuras 52 – 66 mostram fotos dos recipientes contendo os meios hídricos (AR, AD e AN) durante o ensaio de biodegradação.

As Figuras 52 – 58 mostram a turbidez da água de rio durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS e TPS.

Pode-se observar que, como esperado, o meio contendo a amostra TPS apresenta uma maior turbidez, além de não mostrar visivelmente a amostra, o que leva à conclusão da solubilização da amostra logo no início do ensaio. Com o avanço do período de ensaio pode-se observar a diminuição da turbidez do meio (água do rio) e maior deposição de sedimentos no fundo do recipiente de ensaio.



Figura 52. Aspecto inicial da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente.



Figura 53. Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 27/09

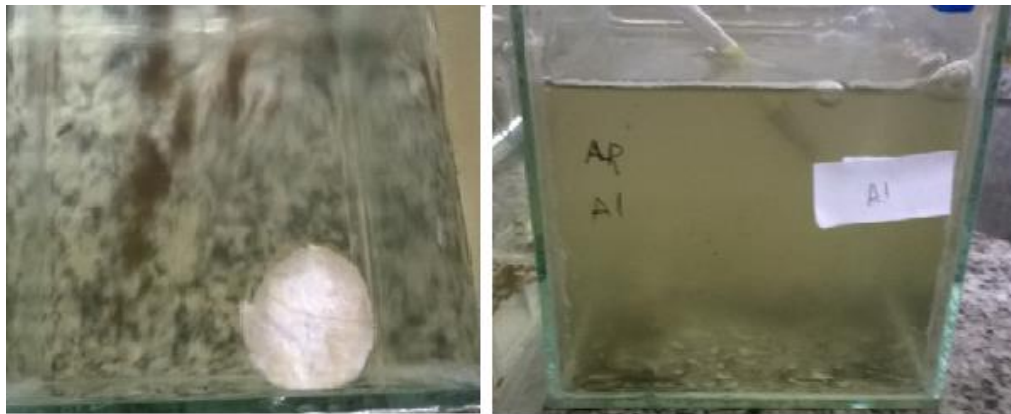


Figura 54. Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 03/10

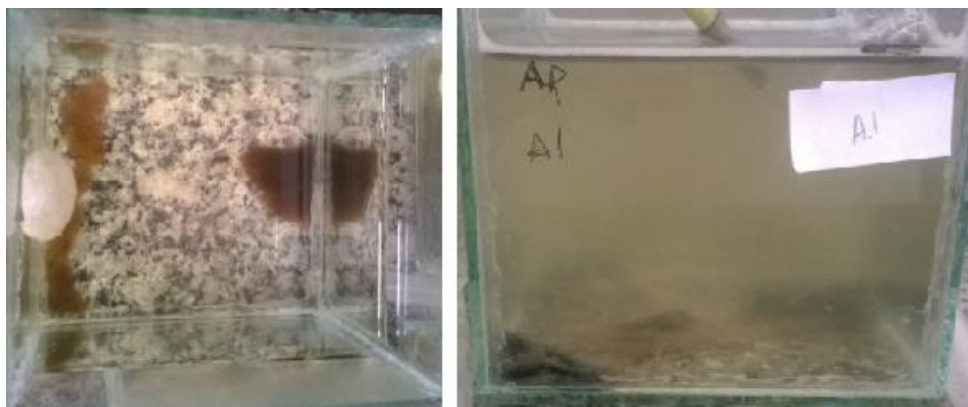


Figura 55. Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 09/10

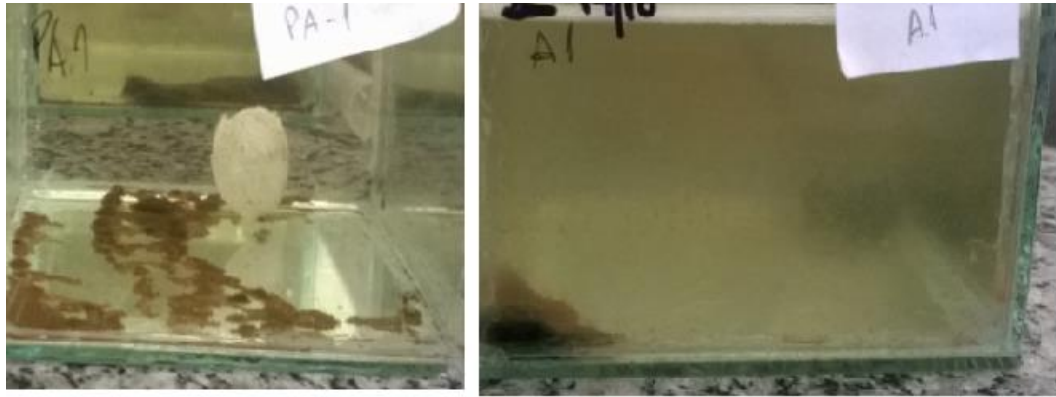


Figura 56. Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 19/10

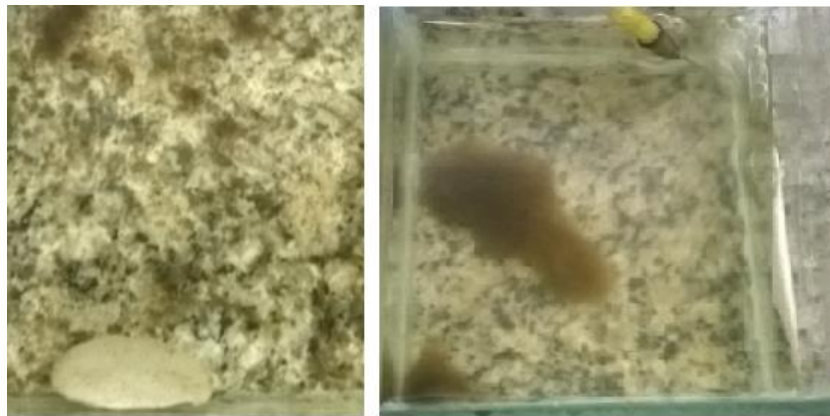


Figura 57. Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 29/10

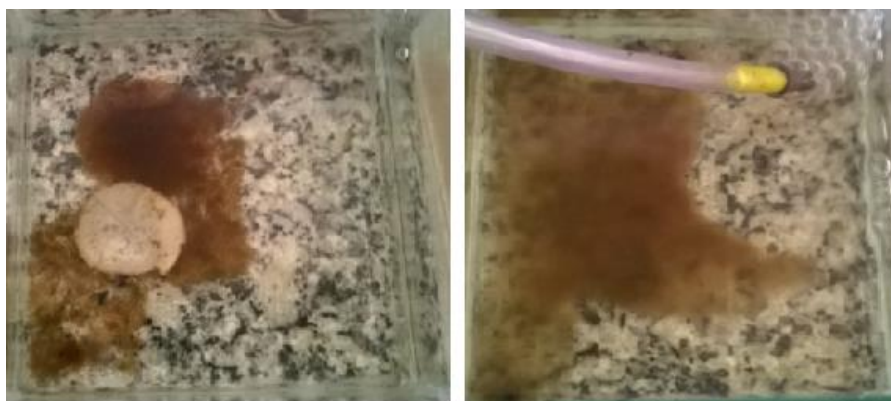


Figura 58. Aspecto da água de rio contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 08/11

As Figuras 59 – 62 mostram a turbidez da água destilada durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS e TPS.

Pode-se observar que para o mesmo período de ensaio, a água destilada não apresentou turbidez elevada, mesmo para a amostra de TPS. Ficou comprovado pela figura pode-se que essa amostra se fragmenta durante o processo de biodegradação, o que não foi visualizado na amostra de PEBD/TPS.

O processo de fragmentação da amostra de PEBD/TPS é muito mais lento, devido a presença do polímero sintético.



Figura 59. Aspecto inicial da água destilada contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente

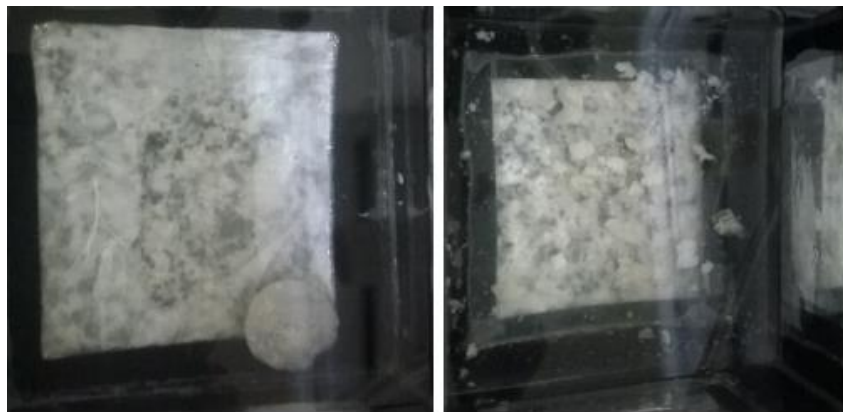


Figura 60. Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 07/10

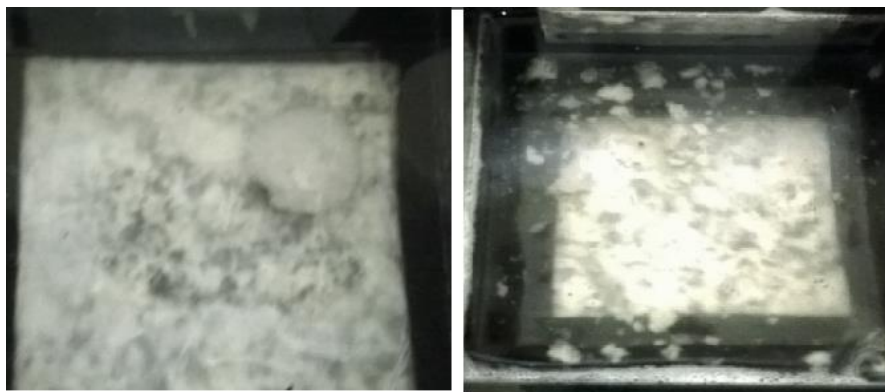


Figura 61. Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 62. Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 08/11

As Figuras 63 - 66 mostram a turbidez da água com nutrientes durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS e TPS.

Pode-se observar pelas fotos a crescente turbidez do meio e a fragmentação da amostra de TPS para o mesmo período de ensaio. Observa-se também que mesmo contendo nutrientes, o processo de biodegradação da amostra de PEBD/TPS foi mais lento, identificado pela baixa turbidez do meio hídrico.

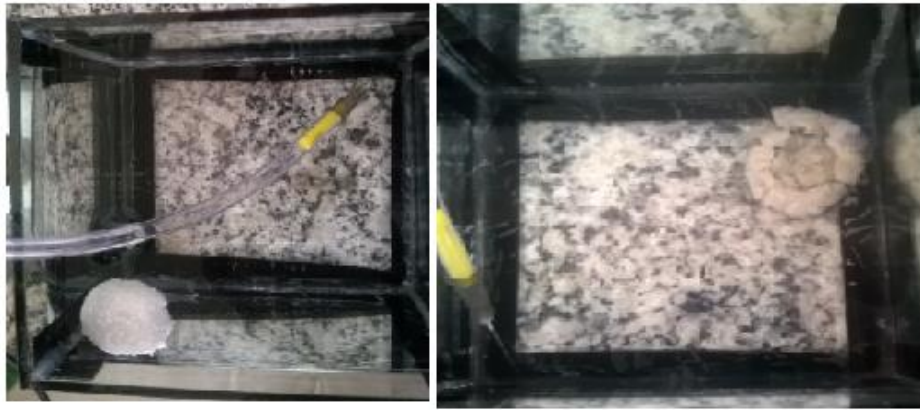


Figura 63. Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente



Figura 64. Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 07/10



Figura 65. Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 66. Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS (50/50%) e TPS (100%), respectivamente, do dia 08/11

A Figura 67 apresenta as curvas de turbidez das amostras de TPS e PEBD/TPS nos três meios hídricos.

Como visualizado nas fotos a água de rio e a água com nutrientes contendo a amostra de TPS apresentaram maiores valores de turbidez durante o processo de biodegradação. Ao final dos 52 dias de ensaio, a água do rio apresentou diminuição dos valores de turbidez, porém a água com nutrientes ainda apresenta os valores de turbidez crescentes. Como visualizado, os valores de turbidez da água destilada foi bem baixo, mesmo para a amostra de TPS.

Para as amostras de PEBD/TPS os valores de turbidez foram bem menores e não mostraram diferenciação nos diferentes meios hídricos, comprovando o menor e mais lento processo de biodegradação desta amostra.

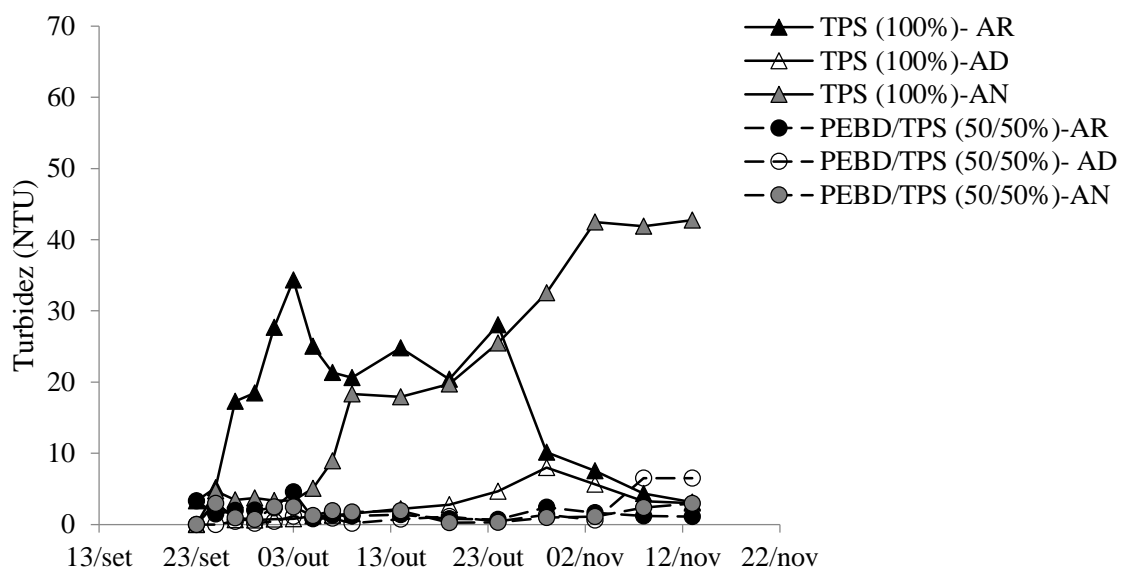


Figura 67. Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e PEBD/TPS (50/50%)

As Figuras 68 - 74 mostram a turbidez da água de rio durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%).

Como visualizado para a água de rio contendo a amostra de TPS, a água de rio contendo as amostras de TPS/Q e TPS/FC apresentou turbidez crescente até o dia 19/10, após esse período a turbidez diminuiu e aumentou a quantidade de sedimentos depositados.



Figura 68. Aspecto inicial da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente



Figura 69. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 27/09



Figura 70. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 03/10

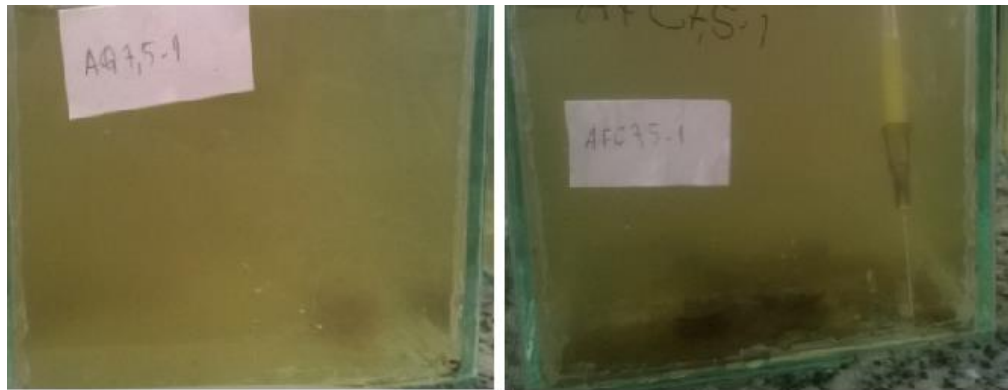


Figura 71. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 09/10

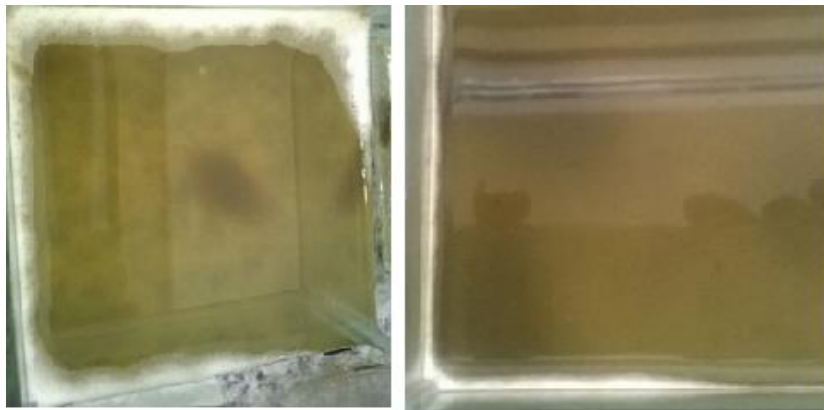


Figura 72. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 19/10

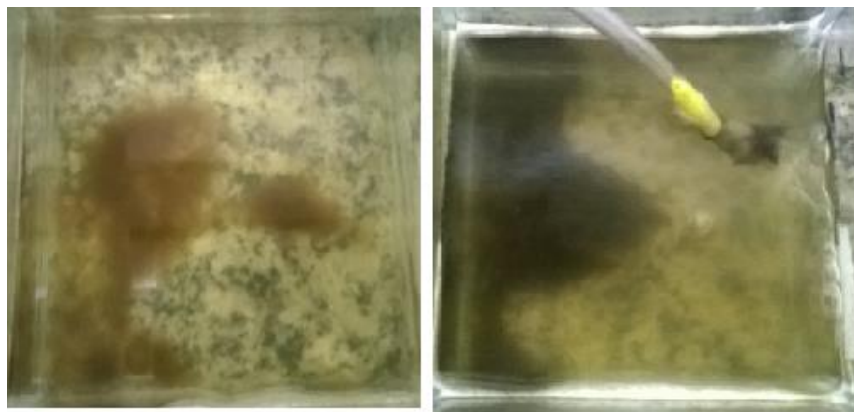


Figura 73. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 29/10

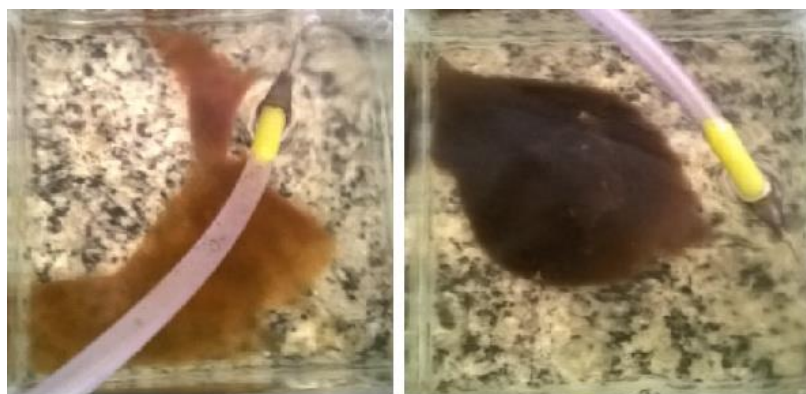


Figura 74. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 08/11

As Figuras 75 - 78 mostram a turbidez da água destilada durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%).

As fotos mostraram que a água destilada apresentou turbidez crescente para as amostras de TPS/Q e TPS/FC e a fragmentação das amostras durante o processo de biodegradação.



Figura 75. Aspecto inicial da água destilada contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente



Figura 76. Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 07/10

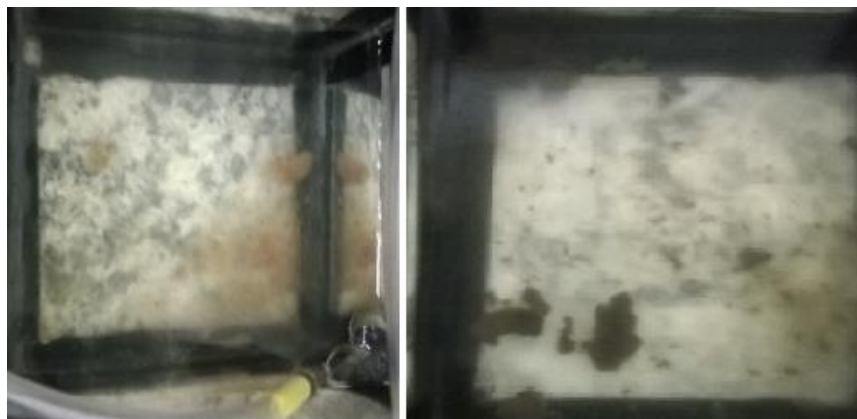


Figura 77. Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 78. Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 08/11

As Figuras 79 - 82 mostram a turbidez da água com nutrientes durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%).

Assim como a água destilada, a água com nutrientes apresentou turbidez crescente durante o período de biodegradação das amostras. Também pode ser visualizada a fragmentação das amostras durante o ensaio, com as amostras contendo fibra de coco mostrando fragmentos de maiores dimensões.



Figura 79. Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente

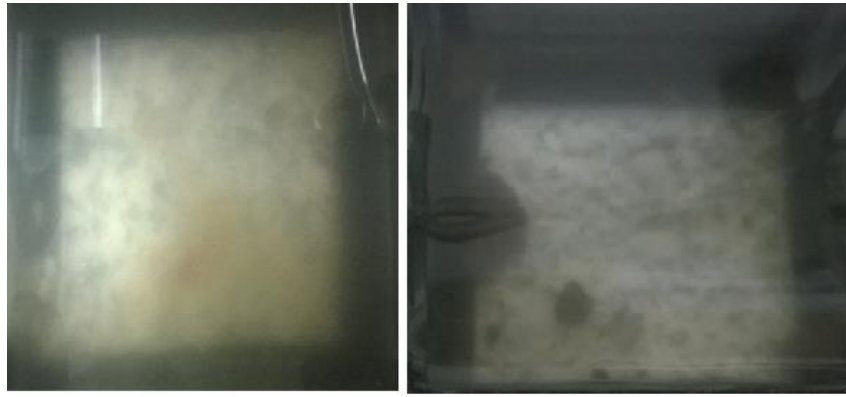


Figura 80. Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 07/10

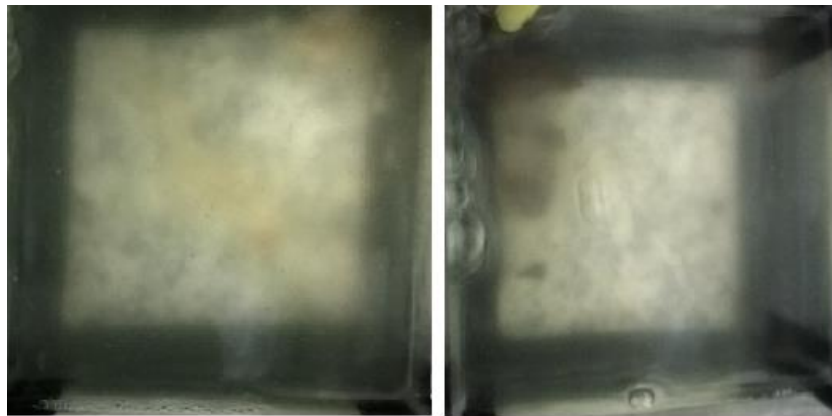


Figura 81. Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 29/10

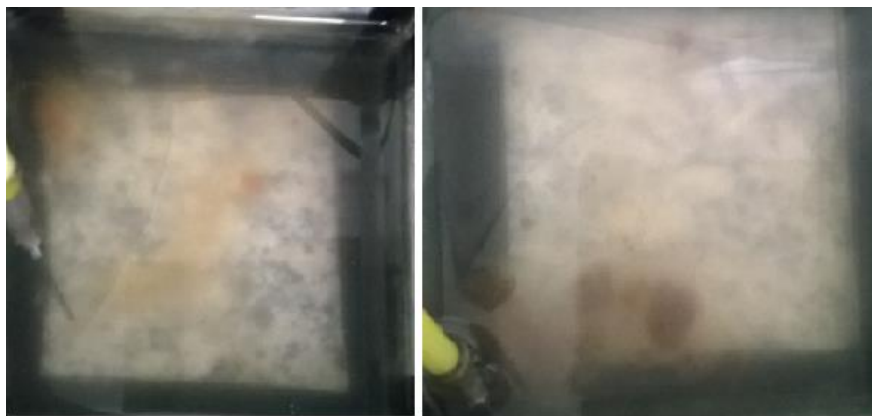


Figura 82. Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%), respectivamente, do dia 08/11

A Figura 83 apresenta as curvas de turbidez das amostras de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%) nos três meios hídricos.

A Figura mostra que a turbidez da água de rio aumentou e depois diminuiu, comprovando o processo de biodegradação mais rápido nesse meio hídrico. A turbidez crescente durante o período de ensaio para a água destilada e água com nutrientes mostra que o processo de biodegradação nesses meios é mais lento.

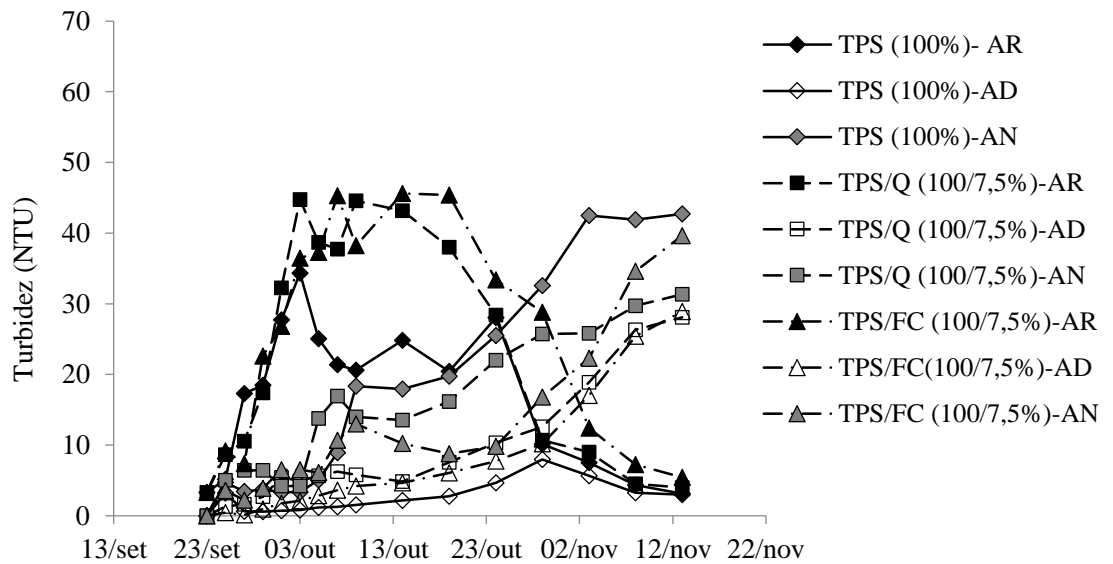


Figura 83. Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%)

As Figuras 84 - 90 mostram a turbidez da água de rio durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%).



Figura 84. Aspecto inicial da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente



Figura 85. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 27/09



Figura 86. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 03/10



Figura 87. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 09/10



Figura 88. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 19/10



Figura 89. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 90. Aspecto da água de rio contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 08/11

As fotos mostram o processo de biodegradação das amostras de TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), na água de rio, com a turbidez crescente do meio e o processo de deposição dos sedimentos e a diminuição da turbidez no final do processo.

As Figuras 91 – 94 mostram a turbidez da água destilada durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%).

A turbidez na água destilada é menor, porém pode-se visualizar melhor a fragmentação das amostras.



Figura 91. Aspecto inicial da água destilada contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente



Figura 92. Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 07/10



Figura 93. Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 29/10

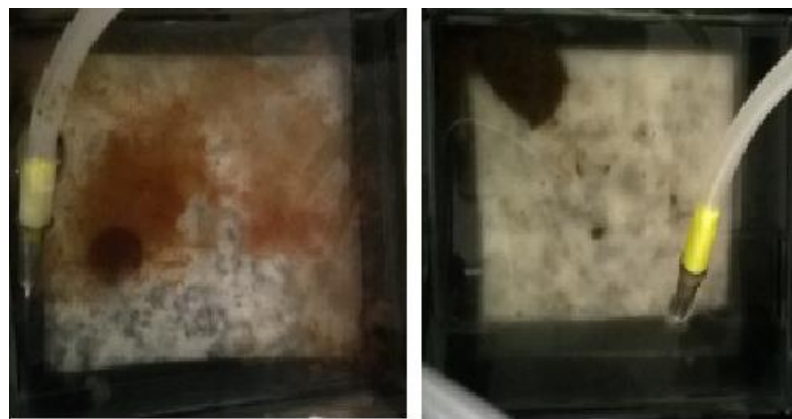


Figura 94. Aspecto da água destilada contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 08/11

As Figuras 95 - 98 mostram a turbidez da água com nutrientes durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%).

Pode ser visualizado que a turbidez crescente da água com nutrientes é maior do que a turbidez da água destilada, o que já era esperado, pois os nutrientes favorecem o crescimento de micro-organismos e, conseqüentemente, a biodegradação dos polímeros biodegradáveis.



Figura 95. Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente



Figura 96. Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 07/10



Figura 97. Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 98. Aspecto inicial da água nutriente contendo TPS/Q (100/15%) e TPS/FC (100/15%), respectivamente, do dia 08/11

A Figura 99 apresenta as curvas de turbidez das amostras de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%) nos três meios hídricos.

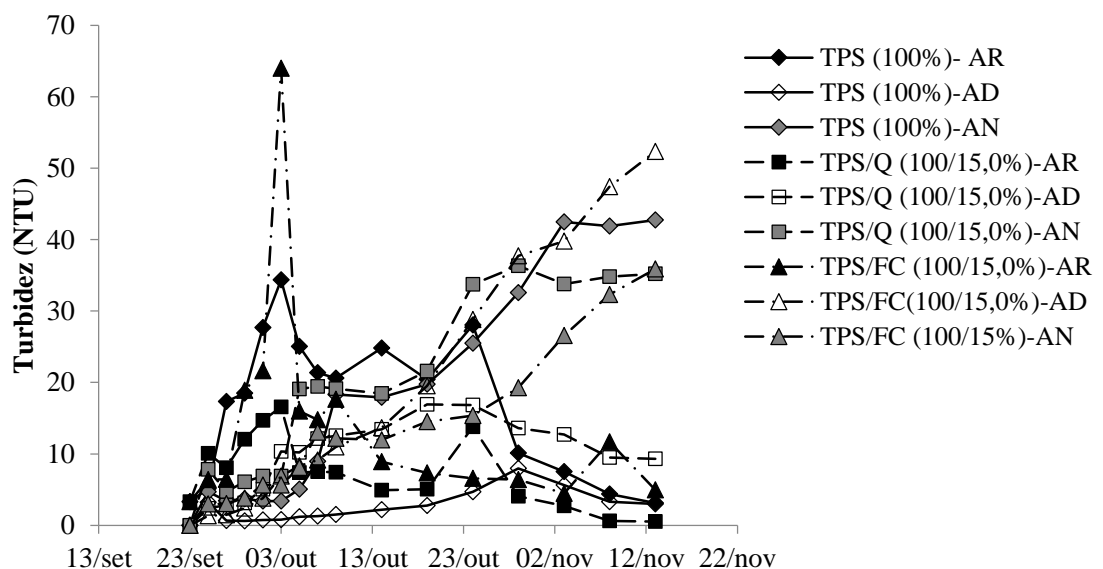


Figura 99. Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blends de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%)

O comportamento desses meios hídricos durante o processo de biodegradação das amostras de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%) foi semelhante ao comportamento das amostras contendo menores proporções de quitosana e fibra de coco, com a turbidez na água de rio diminuindo ao final do período de ensaio, e a turbidez crescente na água destilada e na água contendo nutrientes, comprovando o processo de biodegradação mais lento nesses meios.

As Figuras 100 - 103 mostram a turbidez da água de rio durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS/Q (100/7,5%) e PEBD/TPS/FC (100/7,5%).

Pode-se visualizar que a presença do polímero sintético dificultou o processo de fragmentação e biodegradação das amostras, e conseqüentemente, diminuiu a turbidez da água de rio, mas assim mesmo pode-se observar a baixa turbidez e a deposição de sedimentos ao final do período de ensaio.



Figura 100. Aspecto inicial da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente

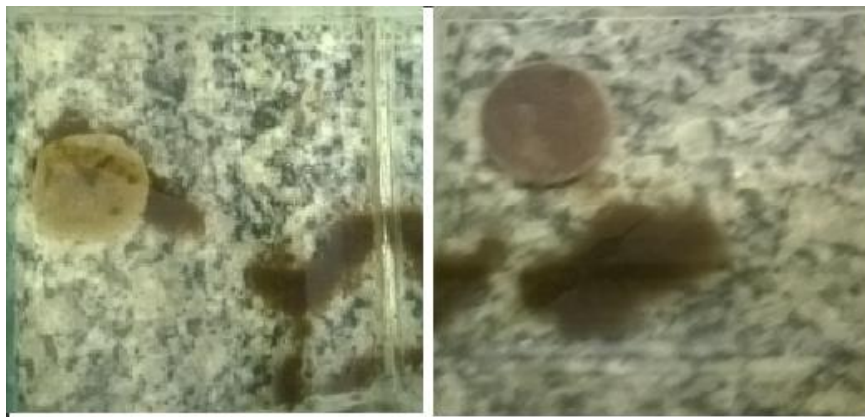


Figura 101. Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 07/10



Figura 102. Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 103. Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 08/11

As Figuras 104 - 107 mostram a turbidez da água destilada no período de ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS/Q (100/7,5%) e PEBD/TPS/FC (100/7,5%).

Provavelmente a biodegradação da amostra de PEBD/TPS/FC (100/7,5%) é mais lenta do que a biodegradação da amostra de PEBD/TPS/Q (100/7,5%). Esse comportamento foi comprovado pela menor turbidez da água destilada. Nota-se a turbidez crescente da água destilada durante a biodegradação da amostra contendo quitosana em maior proporção do que a amostra contendo fibra de coco, mostrando o comportamento de reforço da fibra de coco.



Figura 104. Aspecto inicial da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente

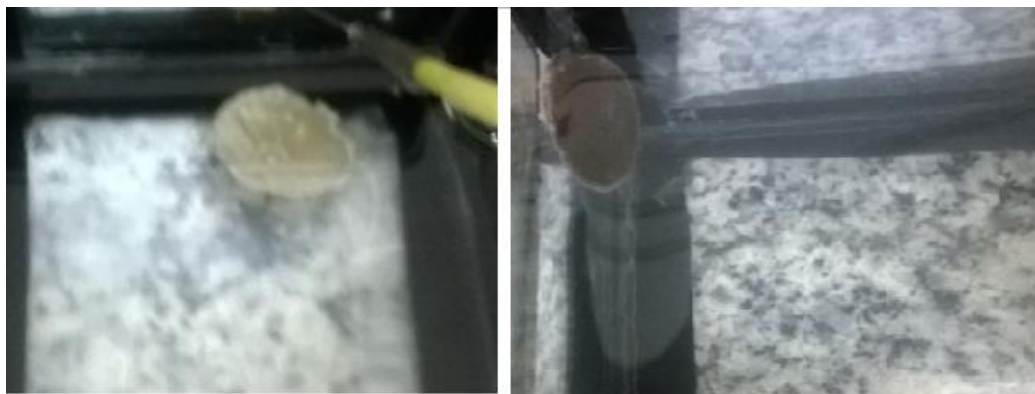


Figura 105. Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 07/10



Figura 106. Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 107. Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 08/11

As Figuras 108 - 111 mostram a turbidez da água com nutrientes durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS/Q (100/7,5%) e PEBD/TPS/FC (100/7,5%).

A água contendo nutrientes teve o mesmo comportamento da água de rio e da água destilada durante a biodegradação da amostra de PEBD/TPS/Q.



Figura 108. Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente

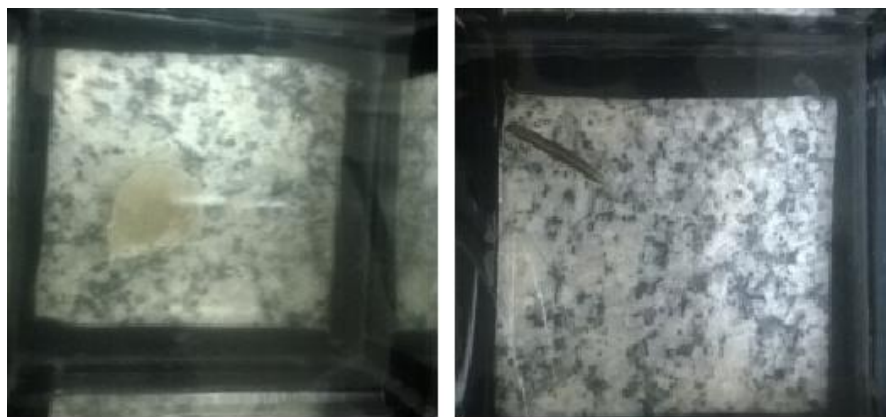


Figura 109. Aspecto da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 07/10



Figura 110. Aspecto da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 111. Aspecto da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), respectivamente, do dia 08/11

A Figura 112 apresenta as curvas de turbidez das amostras de PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%) nos três meios hídricos.

Pode-se observar que os valores da turbidez dos meios hídricos são durante a biodegradação das amostras PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%), comprovando a interferência do polímero sintético no processo de biodegradação dos biopolímeros.

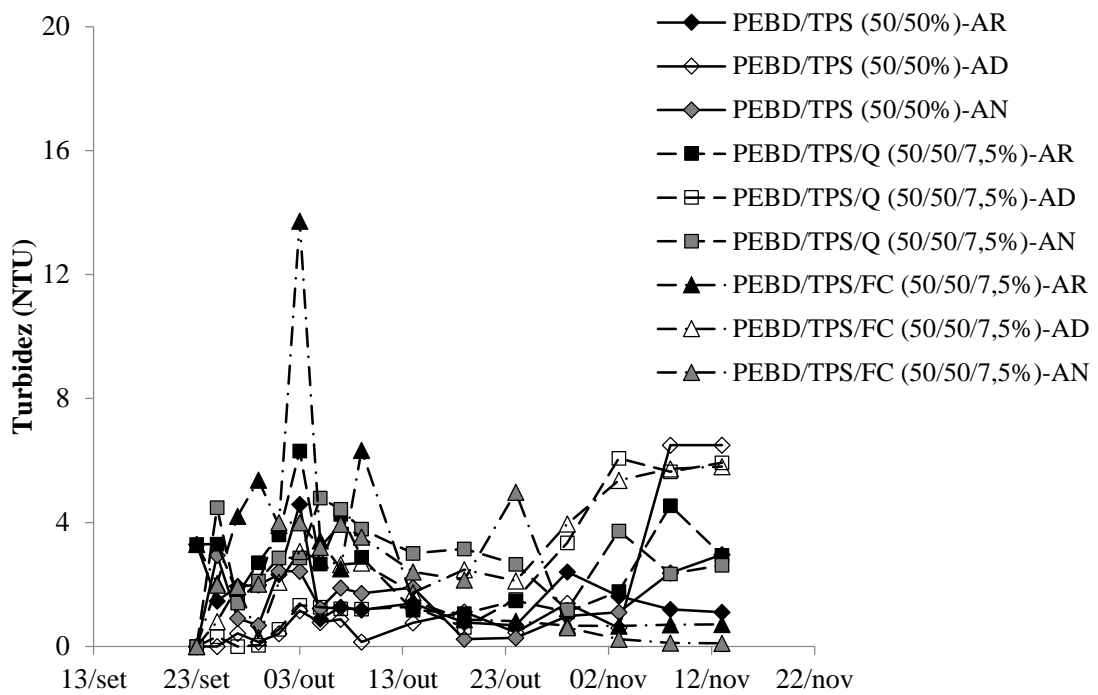


Figura 112. Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%)

As Figuras 113 - 116 mostram a turbidez da água de rio durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%).

O processo de biodegradação das amostras contendo 15,0% em massa de quitosana ou fibra de coco foi semelhante à biodegradação das blendas e compósitos poliméricos contendo 7,5% de quitosana e fibra de coco, comprovado pela baixa turbidez da água do rio, mas que pode ser detectada. Também pode ser visualizado os sedimentos depositados.



Figura 113. Aspecto inicial da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente



Figura 114. Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 07/10



Figura 115. Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 116. Aspecto da água do rio contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 08/11

As Figuras 117 - 120 mostram a turbidez da água destilada durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%).

Pode-se observar a ligeira turbidez do meio durante todo o processo de biodegradação e a deposição de sedimentos no final do ensaio, possivelmente formado pela fragmentação da celulose presente na fibra de coco da amostra de PEBD/TPS/FC.

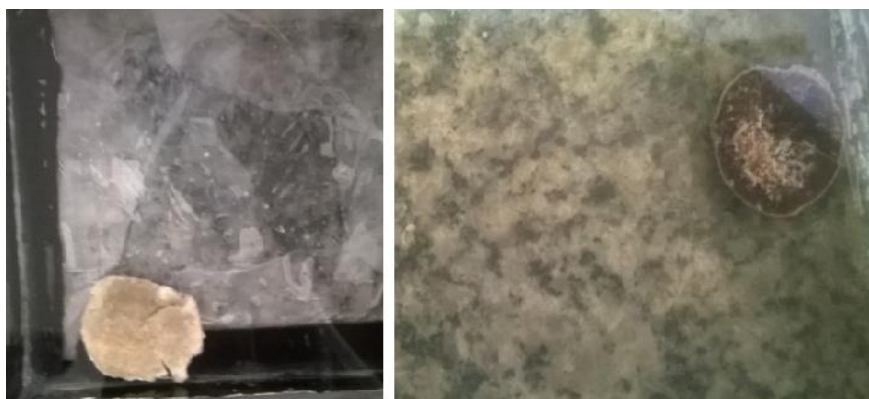


Figura 117. Aspecto inicial da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente

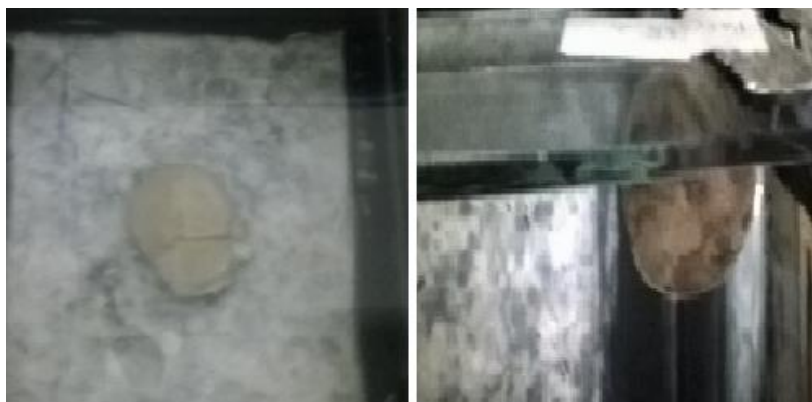


Figura 118. Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 07/10

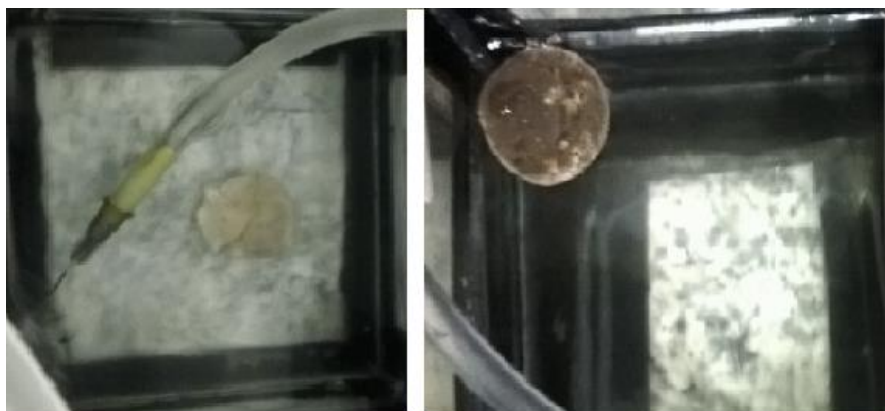


Figura 119. Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 120. Aspecto da água destilada contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 08/11

As Figuras 121 - 124 mostram a turbidez da água com nutrientes durante o período de ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%).

As fotos mostram a ligeira turbidez do meio hídrico, porém a biodegradação dessas amostras na água contendo nutrientes não apresentou a deposição dos sedimentos da fibra de coco.

O grau de biodegradação em filmes contendo PEBD é consideravelmente menor que em filmes TPS, assim, a quantidade de sólidos dissolvidos em água é menor, resultando numa turbidez menos expressiva.



Figura 121. Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente

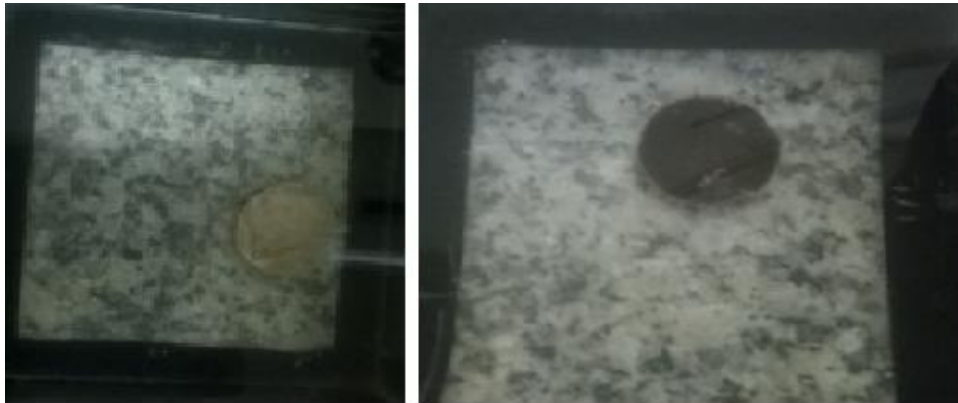


Figura 122. Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 07/10

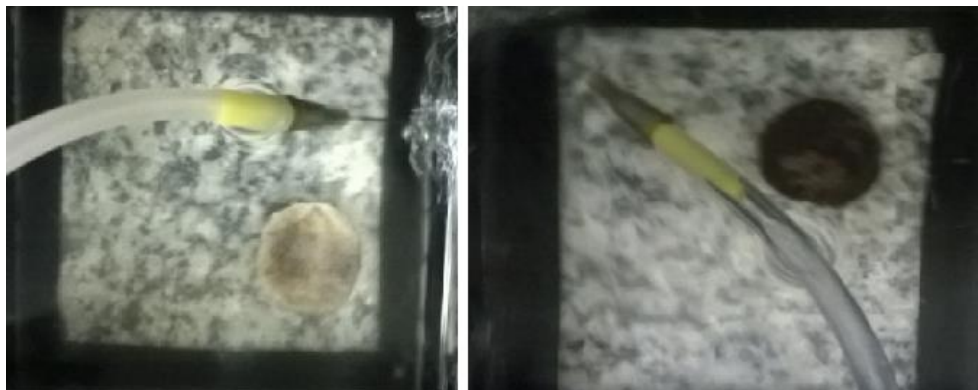


Figura 123. Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 29/10



Figura 124. Aspecto inicial da água nutriente contendo PEBD/TPS/Q (50/50/15%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15%), respectivamente, do dia 08/11

A Figura 125 apresenta as curvas de turbidez das amostras de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%) nos três meios hídricos.

Como já observado pelas fotos, a turbidez dessas amostras, nos três diferentes meios hídricos, foi mínima, quando comparados aos meios hídricos após a biodegradação das amostras contendo somente polímeros biodegradáveis (amido termoplástico, quitosana e fibra de coco). Esse comportamento foi semelhante ao dos meios hídricos após a biodegradação das amostras contendo 7,5% de quitosana ou fibra de coco.

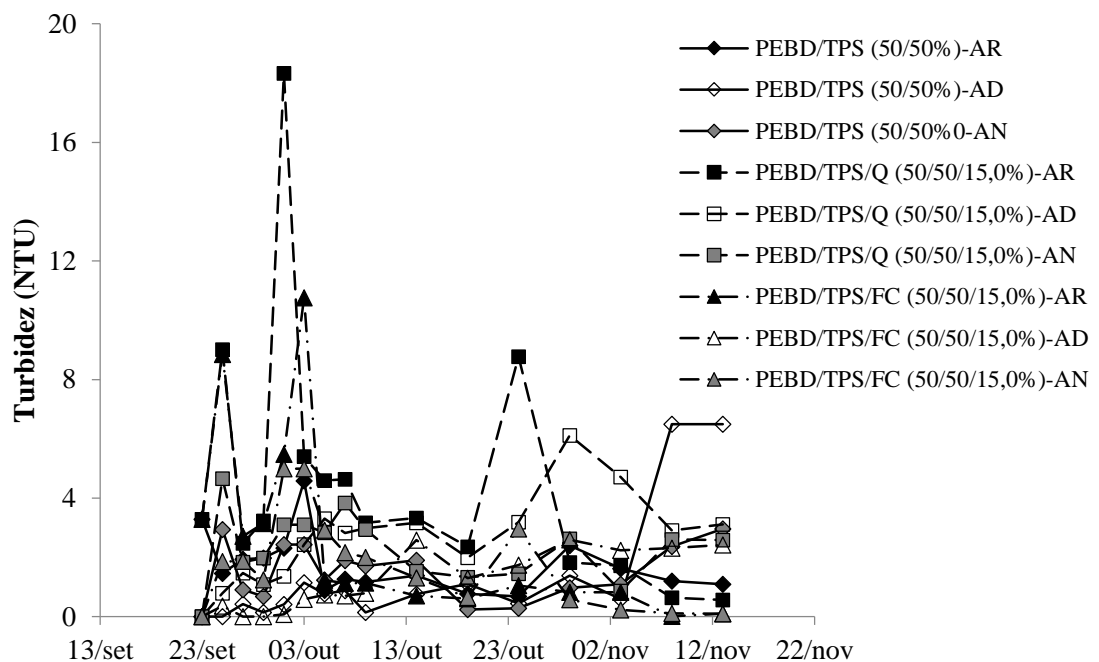


Figura 125. Variações de turbidez da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%)

6.4.4. Demanda Química de Oxigênio

As Figuras 126 – 130 apresentam as curvas de DQO dos diferentes meios hídricos após a biodegradação de materiais poliméricos.

A Figura 126 apresenta as curvas de DQO dos meios hídricos (AR, AD e AN) após a biodegradação de TPS e PEBD/TPS.

Pode-se observar que a DQO, após a biodegradação do TPS na água destilada e na água com nutrientes, foram maiores do que na água de rio. A demanda química de oxigênio, na degradação da amostra de PEBD/TPS nos três meios hídricos (água de rio, água destilada e água com nutrientes) foi semelhante, sem influência dos meios.

Seguindo a mesma avaliação seguida pelos pesquisadores Eubeler (2010) e Deroiné et al. (2014), se concluiu que principalmente essas blendas apresentaram maior velocidade do processo de difusão da água destilada e da primeira fase da degradação das amostras, convertendo longas cadeias de polímeros, eventualmente, em fragmentos solúveis, e conseqüentemente, aumentando os valores de DQO no início do processo de degradação.

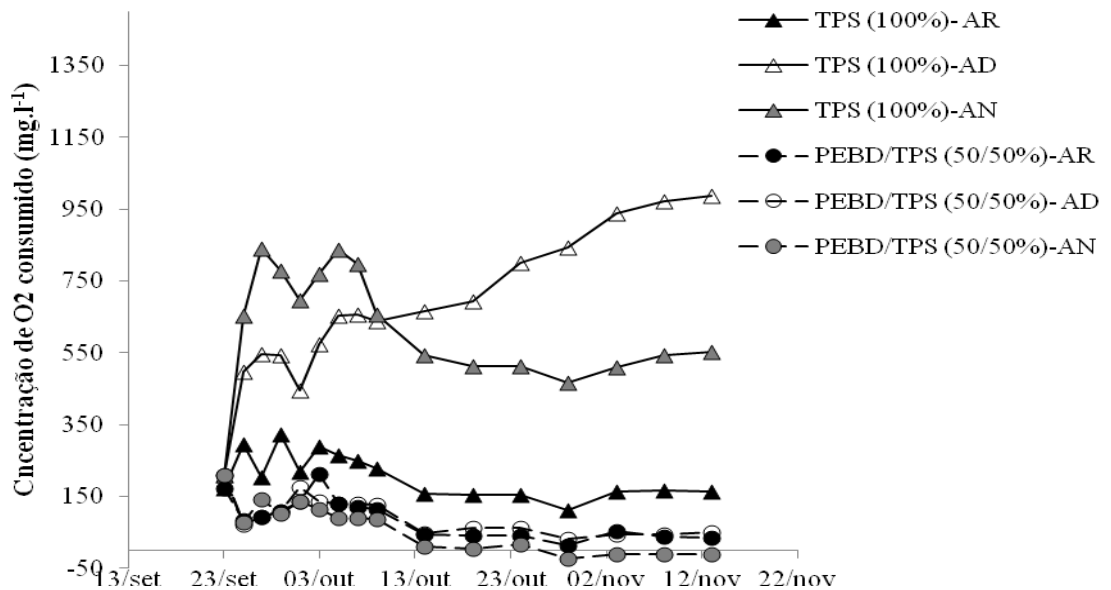


Figura 126. Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e PEBD/TPS (50/50%)

A Figura 127 apresenta as curvas de DQO dos meios hídricos (AR, AD e AN) após a biodegradação de TPS, TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%).

Observou-se que os valores em água destilada, nos primeiros dias do ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q e TPS/FC, apresentaram maiores valores do que os valores de DQO da água de rio e da água com nutrientes. De acordo com Deroiné et al.

(2014), os sais solúveis nos meios (água de rio e água com nutrientes) retardam o processo de difusão do meio na superfície das amostras. A água destilada favoreceu a velocidade do processo de difusão da água destilada e consequentemente, a primeira fase da degradação das amostras, convertendo longas cadeias de polímeros, e consequentemente, aumentando os valores de DQO no início do processo de degradação.

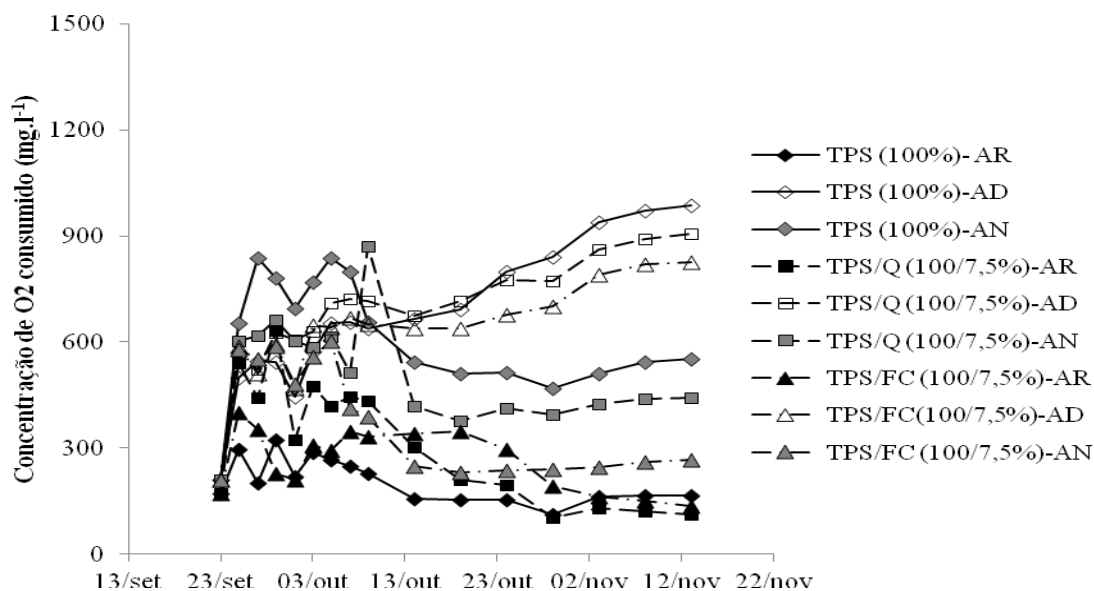


Figura 127. Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/7,5%) e TPS/FC (100/7,5%)

A Figura 128 apresenta as curvas de DQO dos meios hídricos (AR, AD e AN) após a biodegradação de TPS, TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%).

As amostras contendo 15,0% de quitosana ou fibra de coco apresentaram o mesmo comportamento das amostras com menores proporções de quitosana e fibra de coco, mostrando que a proporção desses biopolímeros não interferiu na concentração de oxigênio consumido.

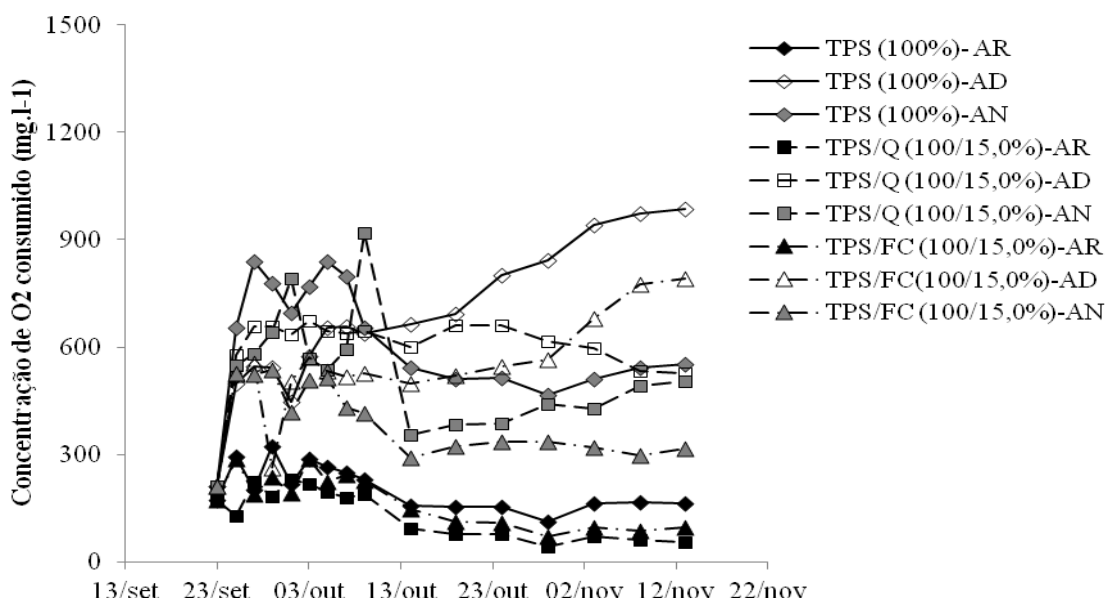


Figura 128. Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de TPS (100/0%) e blendas de TPS/Q (100/15,0%) e TPS/FC (100/15,0%)

A Figura 129 apresenta as curvas de DQO dos meios hídricos (AR, AD e AN) após a biodegradação de PEBD/TPS (50/50%), PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%).

A figura mostra que a demanda química de oxigênio nos meios hídricos após a biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%), PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%) foi muito mais baixa do que após o processo de biodegradação das amostras de TPS, TPS/Q e TPS/FC. Como esperado, a presença do polímero sintético retarda o processo de biodegradação da amostra.

Observou-se também que a DQO em água com nutriente, no final do estudo, resultou em valor negativo. Segundo MOLZ, 2011, o uso de curvas diferenciadas para concentrações baixas e altas de DQO não é proposto pelo Standard Methods, no entanto, durante os testes realizados, a solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ e o comprimento de onda propostos na literatura (0,208N e 600 nm, respectivamente) não se mostraram eficientes para baixas concentrações de DQO (0-100 mg/L).

Conforme o Standard Methods, a sensibilidade do método é estimada para concentrações superiores a 50 mg/L, porém, durante a pesquisa, a curva de calibração apresentou bom comportamento para valores maiores que 20 mg/L, com um $R^2 > 0,95$.

O Limite de quantificação do método, LQM, está relacionado com uma concentração que produza sinal suficientemente maior do que o branco e que seja detectado dentro de níveis específicos, durante condições de operação de rotina. Os resultados menores deverão ser expressos como "ND - não detectado".

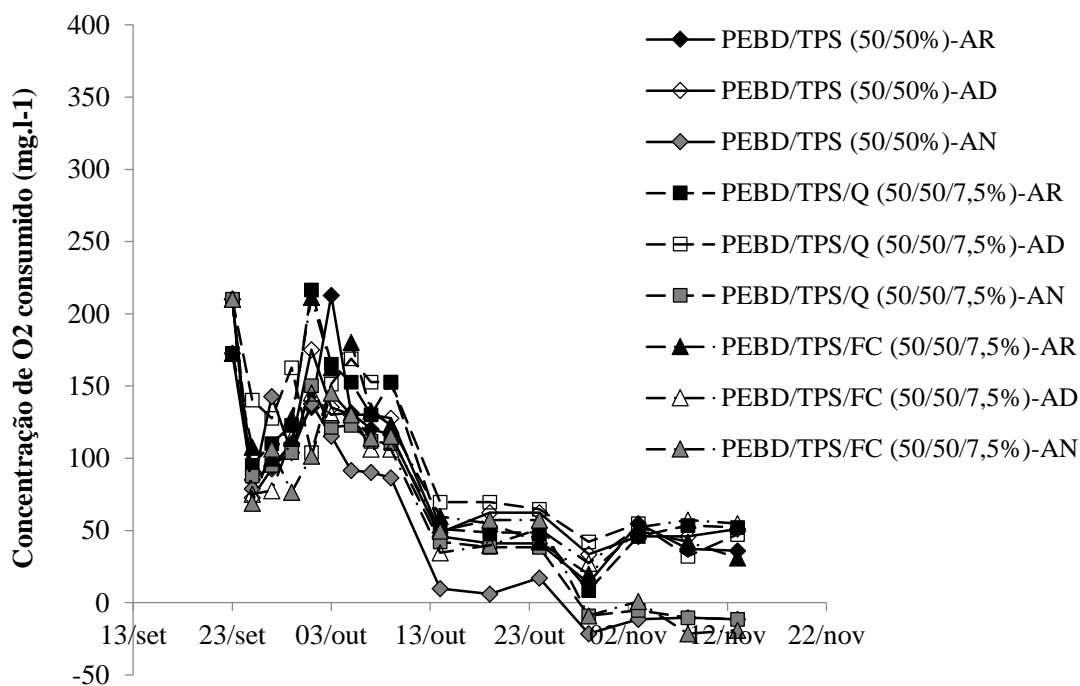


Figura 129. Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blends de PEBD/TPS/Q (50/50/7,5%) e PEBD/TPS/FC (50/50/7,5%)

A Figura 130 apresenta as curvas de DQO dos meios hídricos (AR, AD e AN) após a biodegradação de PEBD/TPS (50/50%), PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%).

As curvas de demanda química de oxigênio para essas amostras apresentaram o mesmo comportamento nos três meios hídricos, após a biodegradação, das amostras contendo 7,5% de quitosana ou fibra de coco.

Esses resultados comprovaram que a proporção dos biopolímeros (quitosana e fibra de coco) não influenciou na concentração do oxigênio consumido, mas a presença desses biopolímeros interferiu nesse parâmetro químico, como verificado pelas Figuras 127 e 128.

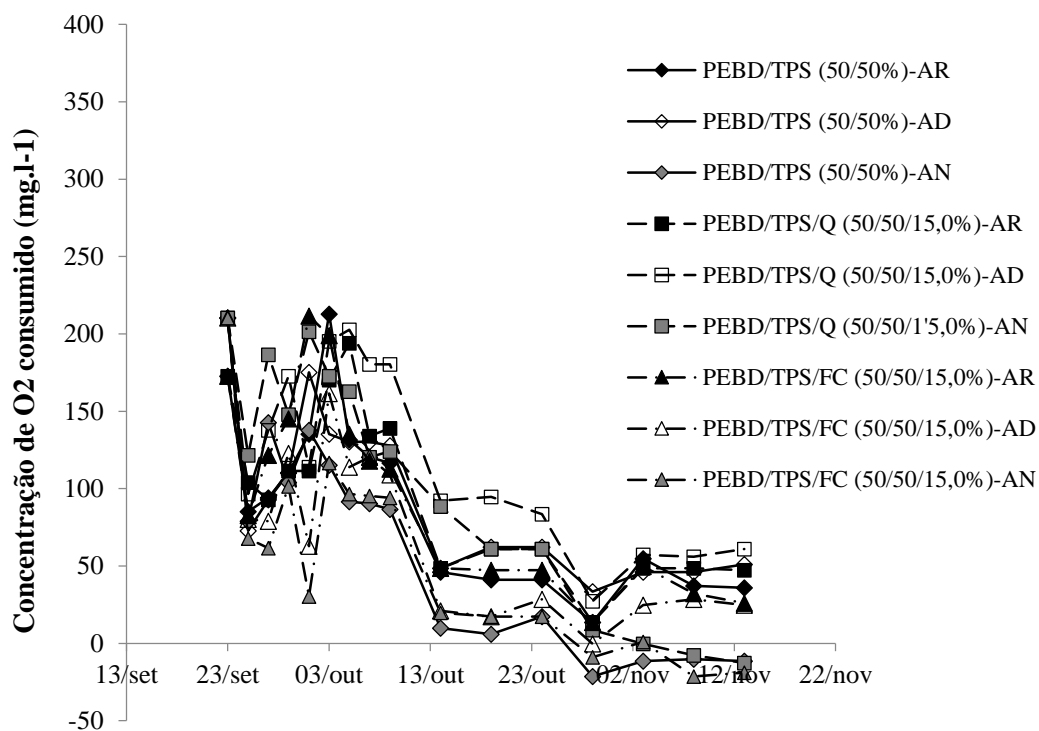


Figura 130. Curvas de DQO da água de rio (AR), água destilada (AD) e água com nutriente (AN), após o ensaio de biodegradação das amostras de PEBD/TPS (50/50%) e blendas de PEBD/TPS/Q (50/50/15,0%) e PEBD/TPS/FC (50/50/15,0%)

7. CONCLUSÕES

- Os resultados da análise de difração de raios-X (DRX) do amido, da quitosana (Q) e da fibra de coco (FC) mostraram que os biopolímeros apresentaram baixa cristalinidade, com os difratogramas apresentando picos de raios-X bastante alargados, centralizados em aproximadamente 16,2° e 22,2° (2θ) para o amido, 20,1° (2θ) para a quitosana e 21,9° (2θ) para a fibra de coco;

- Nas blendas de PEBD/TPS, a plastificação do amido interfere no arranjo das cadeias poliméricas do polímero sintético;

- A adição da quitosana ou da fibra de coco nos materiais poliméricos de PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC influenciou na ordenação das cadeias de PEBD e do amido, acarretando em maior cristalinidade das blendas e dos compósitos poliméricos e consequentemente dificultou o processo de biodegradação destes materiais;

- Todas as amostras aumentaram suas massas logo após 02 horas de ensaio. As amostras de TPS, TPS/Q e TPS/FC apresentaram maior variação de massa (quase 100% da massa inicial), do que as amostras contendo PEBD, o que já era esperado devido a maior hidrofiliabilidade dos biopolímeros (amido, quitosana e fibra de coco).

- As amostras de TPS, TPS/Q e TPS/FC perderam a maior parte de sua massa independentemente do meio hídrico. Os meios de água de rio (AR) e a água com nutrientes (AN) causaram uma perda de mais de 50% da massa inicial;

- A presença da fibra de coco diminuiu a perda de massa das amostras, mostrando a atuação deste biopolímero como reforço do TPS e/ou do PEBD/TPS;

- A presença do polímero sintético influenciou na variação de massa das amostras de PEBD/TPS, PEBD/TPS/Q e PEBD/TPS/FC, as quais apresentaram menor variação quando comparadas as amostras de biopolímeros (TPS, TPS/Q e TPS/FC), confirmando a dificuldade de biodegradação do PEBD.

- As blendas de TPS/Q e os compósitos poliméricos de TPS/FC absorveram água e diminuíram a sua cristalinidade, demonstrando que ocorreu a modificação das cadeias cristalinas do amido após o processo de biodegradação, bem como as amostras com a adição de PEBD.

- Os picos de cristalinidade mais acentuados apresentados pela amostra de PEBD/TPS indicam que, como na água de rio (AR), ocorreu a degradação das partes amorfas das cadeias de amido, restando as partes mais ordenadas, e conseqüentemente, deixando a amostra mais cristalina.

- As misturas contendo quitosana e fibra de coco apresentaram diminuição na intensidade dos picos de cristalinidade, comprovando que a biodegradação provocou desorganização nas cadeias dos biopolímeros, resultante da presença de cadeias menores, acarretando na desordenação das cadeias do PEBD.

- Os ensaios físico-químicos mostraram o aumento da condutividade, da turbidez e da DQO e a tendência de diminuição do pH dos três meios hídricos, comprovando a tendência de biodegradação dos materiais poliméricos durante o período de ensaio.

- O valor mais expressivo da DQO para a água destilada durante a biodegradação de TPS, TPS/Q ou TPS/FC mostrou que a presença dos sais solúveis na água (água de rio e água com nutrientes) interferiu no processo de difusão da água na superfície das amostras e conseqüentemente, na primeira fase do processo de biodegradação;

- Os valores negativos da concentração de oxigênio consumido para os três meios hídricos, durante o processo de biodegradação das amostras contendo PEBD, foram considerados valores não detectados e mostram a falha do método colorimétrico para medir baixos valores de absorvância, em virtude da baixa biodegradabilidade dessas amostras.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificar a metodologia na obtenção das amostras, obtendo o amido termoplástico previamente;
- Aumentar o tempo de ensaio de biodegradação aeróbia das amostras;
- Estudar a difusão dos meios hídricos nas amostras, a partir da norma ASTM D570, em menores períodos;
- Estudar a cinética de degradação das amostras em água de rio.
- Realizar o mesmo estudo em água de oceano.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELHO, M. **Microbiologia Ambiental**. Engenharia do Ambiente 41 p. 2012. Escola Superior Agrária. Instituto Politécnico de Coimbra. Disponível em: http://www.esac.pt/Abelho/MicroAmbiental/2.5%20microrganismos_aquaticos.pdf

ALCAIDE, R. L. M.; FORTI, M. C. **Protocolo para determinação de carbono total em soluções aquosas**. INPE, 2012. Disponível em: <http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP7W/3B86MTS?ibiurl.language=pt-BR>

ALMEIDA, M. A.; CUNHA, M. A.; ALCANTARA, F. Factors influencing bacterial production in a shallow estuarine system. **FEMS Microbiology Ecology**, vol. 42, p. 416-426, 2001.

ALMEIDA, D. M.; WOICIECHOWSKI, A. L.; WOSIACKI, G.; PRESTES, R. A.; PINHEIRO, L. A. Propriedades físicas, químicas e de barreira em filme formados por blenda de celulose bacteriana e fécula de batata. **Polímeros**, vol. 23, n. 4, p. 538-546, 2013.

AMORIM, J. S.; FRAGA, M. S.; GENEROSO, T. N.; BARROS, F. M. ; ROCHA, F. A.; CARVALHO, S. R. **Avaliação da relação entre condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos em uma seção do rio Catolé do município de Itapetinga-BA**. 64ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), 22 a 27 de julho de 2012, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís/MA. Disponível em: <http://www.sbpcnet.org.br/livro/64ra/resumos/resumos/6871.htm>

ARAÚJO, S. M. **Introdução às ciências do ambiente para engenharia**. 8 p. 1997. Universidade Federal da Paraíba. Disponível em: <http://www.hidro.ufcg.edu.br/twiki/pub/CA/CASemestreAtual/Introducao.pdf>

AZAHARI, N. A., OTHMAN, N.; ISMAIL, H. Biodegradation studies of polyvinyl alcohol/corn starch blend films in solid and solution media. **Journal of Physical Science**, vol. 22, no. 2, p. 15–31, 2011.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Thammasat University, Thailand, vol. 97, n°. 1-3, p. 219-243, 2002

BAIRD, C.; CANN, M. **Química ambiental**. 4ª Ed. Editora Bookman, Porto Alegre, RS, 2011.

BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Degradação acelerada de suportes de poli(ϵ -caprolactona) e poli(D,L-ácido láctico-co-ácido glicólico) em meio alcalino. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n° 2, p. 141-148, 2006.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli(ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, vol. 26, n° 1, p. 43-47, 2007.

BEM, C. C.; DOMBROSKI, L. F. **Manual de procedimentos laboratoriais Integra-Climasul aplicado ao monitoramento de parâmetros associados à qualidade da água em corpos aquáticos**. Laboratório de Engenharia Ambiental Borsari Neto, Departamento de Hidráulica E Saneamento – DHS, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010. Disponível em:
http://people.ufpr.br/~heloise.dhs/TH058/Manual%20POPs_agua_LABEAM.pdf

BENEDETTI, S. **Avaliação do teor de carbono orgânico total na qualidade da água: aplicação na radiofarmácia**. 107 p, 2012. Dissertação de Mestrado em Ciências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

BIANCHINI JUNIOR, F. **Biodegradação do polímero**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Produção de Plásticos, Centro Paula Souza, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste São Paulo, 2011.

BORRELLY, D. F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial**. 108 p. 2002. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011

CAMMAROTA, M. C. **EQB-365 - Biotecnologia Ambiental**. Universidade Federal do Rio de Janeiro Escola de Química, Quarta versão – 2013/2. Disponível em:
http://www.eq.ufrj.br/docentes/magalicammarota/2013/apostila_eqbB365.pdf

CAMPOS, A.; MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradation of blend films PVA/PVC, PVA/PCL in soil and soil with landfill leachate. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. vol.54, n. 6: p. 1367-1378, november-december, 2011

CAMPOS, A.; TONOLI, G. H. D.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; KLAMCZYNSKI, A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; CHIOU, B. S.; IMAM, S. H. TPS/PCL composite reinforced with treated sisal fibers: Property, biodegradation and water-absorption. **J Polym Environ**, vol. 21, p. 1–7, 2013.

CASARIN, S. A., AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, vol. 23, n°. 1, p. 115-122, 2013

COELHO, N. S.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. A biodegradabilidade da blenda de poli(β - Hidroxibutirato-co-valerato)/amido anfótero na presença de microorganismos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, n° 3, p. 270-276, 2008.

CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n° 4, p. 268-273, 2005

CORRADINI, E.; ROSA, M. F.; MACEDO, B. P.; PALADIN, P. D.; MATTOSO, L. H. C. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde, **Rev. Bras. Frutic.**, vol. 31, n°. 3, p. 837-846, set. 2009.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n°. 1, p. 1-13, 2003.

DAS, S.; LYLIA, P. S.; KHAN, S. A. Marine microbial diversity and ecology: importance and future perspectives. **Current Science**, vol. 90, no. 10, p. 1325-1333, 2006

DE PAOLI, **Degradação e Estabilização de Polímeros**, 2008, ChemKeys, 2ª edição, São Paulo, SP.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 2ª Ed. Editora Signus, 2000, São Paulo, SP.

DEROINÉ, M.; LE DUIGOU, A.; CORRE, Y. M.; LE GAC, P. Y.; DAVIES, P.; CÉSAR, G.; BRUZAUD, S. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 108, p. 319–329, October, 2014

EUBELER, V. V. J. P. **Biodegradation of synthetic polymers in the aquatic environment**. 209 p. 2010, Dissertation for the academic degree of Doctor of Natural Sciences. University of Bremen, Germany. <http://elib.suub.uni-bremen.de/edocs/00101809-1.pdf>.

FARIA, A. U.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de filmes de polipropileno (PP), poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e blenda de PP/PHB por microrganismos das águas do rio Atibaia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, nº 2, p. 141-147, 2010.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Quim. Nova**, vol. 35, nº. 3, 487-492, 2012.

FECHINE, G. J. M. **Polímeros biodegradáveis: Tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. 120 p. Ed. Mackenzie, São Paulo, 2013.

FERREIRA, F. G. D. **Fotodegradação e efeito combinado da radiação gama/biodegradação em blendas polietileno/amido**. 129 p. 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

FERREIRA, A. M. **Estudo de composições de amido termoplástico: Extrusão reativa e nanocompósitos com microfibrilas de celulose**. 110 p. 2011. Dissertação de Mestrado em Ciência de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, SP.

FLEMING, R. R.; PARDINI, L. C.; ALVES, N. P.; BRITO JUNIOR, C. A. R.; SALES, R. C. M.; MARQUES, V. G. Avaliação de blendas de PAN/polímeros biodegradáveis por calorimetria. **Revista Matéria**, vol. 17, nº. 1, p. 909–918, 2012.

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

FREIRE, J.; AMORIM, A. P.; MACHADO, L.; NEVES JÚNIOR, C. A. *Biologia Marinha*. FTC – EaD. Faculdade de Tecnologia e Ciências - Ensino a Distância.

Sociedade Mantenedora de Educação Superior da Bahia S/C Ltda – SOMESB. 1ª Edição. 2007. Disponível em: <http://www.ead.ftc.br/portal/upload/bio/6p/01-biologiamarinha.pdf>

GARCEZ, L. N. **Manual de procedimentos e técnicas laboratoriais voltado para análises de águas e esgotos sanitário e industrial**, Laboratório de Saneamento, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, USP, 2004. Disponível em: www.pha.poli.usp.br/LeArq.aspx?id_arq=746

GIORDANO, G. **Tratamento e Controle de Efluentes Industriais. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ - (2004)**. Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br>

GIORDANO, G.; SURERUS, V. **Efluentes Industriais - Estudo de Tratabilidade**, volume 1, 196 p. Editora Publit Soluções Editoriais, 2015.

GONÇALVES, E. M. **Avaliação da qualidade da água do rio Uberabinha – Uberlândia – MG**. 159 p. 2009. Dissertação de Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.

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

GUIMARÃES, V.; VIEIRA, M. R. **Parâmetros de qualidade de água**. 64 p. Superintendência de Gestão da Rede Hidrometeorológica - SGH. Agência Nacional de Águas - ANA. Disponível em: http://capacitacao.ana.gov.br/Lists/Cursos_Anexos/Attachments/32/Par%C3%A2metros.pdf

JAERGER, S. **Compósitos de polietileno de baixa densidade contendo hidróxidos duplos e hidroxissais lamelares organofílicos e organofóbicos**. 2013. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais). Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2013.

JENKINS, M. J.; HARRISON, K. L. The effect of crystalline morphology on the degradation of polycaprolactone in a solution of phosphate buffer and lipase. **Polym. Adv. Technol**, vol. 19, p. 1901–1906, 2008.

LEDRA, C. G. A. **Preparação de ésteres de aroma catalisada por lípases imobilizadas em filme de amido de batata**. Trabalho de conclusão de curso de graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 48 p., 2009.

LEGUENZA, E. L. **Influência do negro de carbono (carbon black) nas propriedades dielétricas do polietileno envelhecido sob radiação UV**, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.

LIMA, B. N. B.; CABRAL, T. B.; NETO, R. P. C.; TAVARES, M. I. B.; PIERUCCI, A. P. T. Estudo do Amido de Farinhas Comerciais Comestíveis. **Polímeros**, vol. 22, n°. 5, p. 486-490, 2012.

LIRA, O. O.; LIRA, G. A. S. T.; LEMOS, A. O. **Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS**. 116 p. 2014. Coordenação de Controle da Qualidade da Água para Consumo Humano (Cocag). Departamento de Saúde Ambiental (Desam). Fundação Nacional de Saúde. MINISTÉRIO DA SAÚDE, Brasília, DF. Disponível em: http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manualcont_quali_agua_tecnicos_trab_emetas.pdf

LONGO, C.; SAVARIS, M.; ZENI, M.; BRANDALISE, R. N.; GRISA, A. M. C. Degradation study of polypropylene (PP) and bioriented polypropylene (BOPP) in the environment. **Materials Research**, vol. 14, n°. 4, p. 442-448, 2011

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, vol. 31, n°. 1, p. 137-56, 2010.

MANO, E. B.; MENDES, L. C.; **Introdução a polímeros**. 2ªed. Editora Blücher, São Paulo, SP, 1999.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. Edgard Blücher, São Paulo, SP, 2000, 197 p.

MANO, E. B.; PACHECO, É. B. A. V.; BONELLI, C. M. C. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**. 1ªed. Editora Edgard Blücher, São Paulo, SP, 2005.

MARTINS, B. A. D. **Avaliação da cinética de biodegradação do etanol em concentrações mínimas necessárias dos nutrientes nitrogênio e fósforo**. 96 p. 2004. Dissertação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, PR.

MARTINS, C. R.; JESUS JÚNIOR, L. A. **Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional - Panorama 2010**. Aracaju, SE: Embrapa, 2011. 32 p. Documentos 164. Embrapa ISSN 1678-1953. Disponível em: <http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2011/doc_164.pdf>. Acesso em: junho de 2015.

MATTOS, A. L. A.; ROSA, M. F.; CRISÓSTOMO, L. A.; BEZERRA, F. C.; CORREIA, D.; VERAS, L. G. C. **Beneficiamento da casca de coco verde**, 2011. Disponível em: <http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf>. Acesso em: junho de 2015.

MATOS, A. T. **Manual de Análise de Resíduos Sólidos e Águas Residuárias**. 1ª. Ed. Editora UFV. 149 p., 2015

MATSUI, M. **Correlações entre estrutura química, super-estrutura macromolecular e morfologia das blendas e redes poliméricas à base de quitina e poliuretano**. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. **Microbiologia Ambiental**. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1999.

MELO, I. S.; AZEVEDO, J. L. **Microbiologia Ambiental**. 2ª ed. Embrapa, 2008

MEME, F. K.; ARIMORO, F. O.; NWADUKWE, F. O. Analyses of physical and chemical parameters in surface waters nearby a cement factory in North Central, Nigeria. **Journal of Environmental Protection**, vol. 5, p. 826-834, 2014.

MIRANDA, V. A. R. **Blendas de polietileno e amido termoplástico modificado**. 103 p. 2011. Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 3ª ed. Editora ABES, 1997, Rio de Janeiro.

MOTA, R. D. P. **Elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis através de blenda polimérica de amido de lírio-do-brejo e de amido de fruto-do-lobo.** 116 p. 2009. Dissertação de Mestrado em Ciências Moleculares, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, Goiás.

NASCIMENTO, R. M. M.; VIANA, M. M. M.; SILVA, G. G.; BRASILEIRO, L. B. Embalagem cartonada longa vida: lixo ou luxo? **Química Nova na Escola**, nº. 25, maio, p. 1-5, 2007.

NEVES, C. J. A. **Resistência Química de PE's a Vários Reagentes Químicos**, Boletim Técnico nº13 – OPP Petroquímica S.A., Agosto, 1999.

NOGUEIRA, A.; CARDOSO, M.; DELGADILLO, I.; ALMEIDA, A. Qualidade microbiológica e química das águas de consumo humano do distrito de Bragança. **Qualidade da água**, vol. 27, nº 1, p. 95-116, Janeiro/Junho, 2009

OLIVEIRA, T. A.; TEIXEIRA, A.; MULINARI, D. R.; GOULART, S. A. S. **Avaliação do uso de agente compatibilizante no comportamento mecânico dos compósitos PEBD reforçados com fibras de coco verde.** In: Cadernos UniFOA, edição nº 14, dezembro, 2010. Disponível em: <http://www.foa.org.br/cadernos/edicao/14/11.pdf>

OLIVEIRA, H. N.; MULINARI, D. R. Avaliação do uso de agente compatibilizante em compósitos poliméricos. **Cadernos UniFOA**, Edição Especial do Curso de Mestrado Profissional em Materiais, junho, p. 29-35, 2014.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. **Polímeros**, vol. 24, nº. 4, p. 501-507, 2014

PAIVA, L. C.; SOUZA, A. O. Avaliação de alguns parâmetros físico-químicos da água do rio Riachão no município de Caatiba – BA. **Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer - Goiânia**, vol.6, n.9, p. 1-11, 2010

PATIL, R. D.; DALEV, P. G.; MARK, J. E.; VASSILEVA, E.; FAKIROV, S.. Biodegradation of Chemically Modified Gelatin Films in Lake and River Waters. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 76, p. 29–37, 2000.

PEDROZO, C. S.; KAPUSTA, S. C. **Indicadores ambientais em ecossistemas aquáticos**. 74 p. 2010. Curso Técnico em Meio Ambiente. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Ed. e-Tec Brasil. Rio Grande do Sul.

PELCZAR, M. J. Jr.; CHAN, E. C. S.; KRIEG, N. R. **Microbiologia conceitos e aplicações**. 2ªed. volume 2. Editora Pearson Makron Books, 2005

PELLICANO, M.; PACHEKOSKI, W.; AGNELLI, J. A. M. Influência da adição de amido de mandioca na biodegradação da blenda polimérica PHBV/Ecoflex® **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 3, p. 212-217, 2009.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. IPH-UFRGS. vol. 1, no. 1. p. 20-36. 2004. Disponível em: <http://www.iph.ufrgs.br/downloads/rerh.pdf>

PIRES, I. M. **Filmes hidrossolúveis de amido e glicerina residual para embalagem de sabão em barra**. 60 p. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Palhoça, Universidade do Sul de Santa Catarina, SC.

Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo, 44 p. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem, CETESB Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo, 2009. Disponível em: <http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/variaveis.pdf>

RÉ, P. M. A. B. **Biologia Marinha**. 94 p. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2000. Disponível em: <http://www.astrosurf.com/re/biologia.pdf>

REBOLA, M. **Tratamento águas potáveis**. 32 p. 2004. AquaAmbiente. Disponível: <http://mariorebola.com/home/wp-content/uploads/2011/09/AquaAmbiente-Tratamento-de-%C3%81gua-Pot%C3%A1vel.pdf>

RICHTER, C. A. **Água Métodos e Tecnologia de Tratamento**. 1ª. Ed., Edgard Blucher, 352 p., São Paulo, 2009.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2ª ed., Editora Bookman, Porto Alegre, 2009.

RODRIGUES, T. C. **Avaliação da degradação da mistura do polietileno/amido empregando a caracterização por ressonância magnética nuclear.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

RODRIGUES, D. P. **Modelagens da Microbacia do rio Causa Boa – Iguatu – Chapada Diamantina, Bahia.** 132 p., 2012. Dissertação de Mestrado em Modelagem em Ciências da Terra e do Ambiente. Universidade Estadual de Feira de Santana. Feira de Santana, BA.

ROSA, M. F.; SANTOS, F. J. S.; MONTENEGRO, A. A. T.; ABREU, F. A. P.; CORREIA, D.; ARAÚJO, F. B. S.; NORÕES, E. R. V. **Caracterização do pó da casca de coco verde usado como substrato agrícola.** In: Comunicado Técnico, nº 54, p.1-6, maio 2001, Embrapa Agroindústria Tropical. Disponível em: <http://www.cnpat.embrapa.br/cnpat/cd/jss/acervo/Ct_054.pdf>.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. **Biodegradação – Um ensaio com polímeros.** Itatiba, SP: Editora Universitária São Francisco, 2003

ROSA, C. G. **Quitina e quitosana: aspectos gerais de obtenção e aplicações.** 33 p. 2008. Trabalho acadêmico apresentado ao curso de Bacharelado em Química de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, RS.

RUBILAR, C. S.; UEDA, A. C. **Análise físico-química de águas do município de Apucarana - PR** IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Salvador/BA – 25 a 28/11/2013. Disponível em: IV Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Salvador/BA – 25 a 28/11/2013.

RUTKOWSKA, M.; HEIMOWSKA, A.; KRASOWSKA, K.; JANIK, H. Biodegradability of polyethylene starch blends in sea water. **Polish Journal of Environmental Studies**, vol. 11, nº. 3, p. 267-274, 2002.

SANTOS, C. H. A.; LOURENÇO, J. A.; BRAGA NETO, F. H. F.; COSTA, O. R.; IGARASHI, M. A. **Características dos ecossistemas estuarinos Brasileiros e as atividades antrópicas.** Disponível em: http://www.prex.ufc.br/formularios/Meio_Ambiente_2006/ECOSISTEMAS%20ESTUARINOS%20BRASILEIROS.pdf

SANTOS, E. M.S. **Modificação e Caracterização da Quitosana para Uso Como Suporte em Processos Biotecnológicos**, Campos dos Goytacazes: Ed. UENF, 2009. Disponível em: < Santos, Érica Marques da Silva Modificação e caracterização da quitosana para uso como suporte em processos biotecnológicos / Érica Marques da Silva Santos. –Campos dos Goytacazes, 2009.> Acesso em: 04 maio.2015

SANTOS, P. A. **Avaliação do efeito pró-oxidante no PP, em blendas com PHB, visando a biodegradação**. 2011. 125 p. Tese de Doutorado em Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP

SANTOS, B. F. F.; LEITE, I. F. **Blendas de poli(álcool vinílico)/quitosana: Avaliação da morfologia e propriedades**. IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 09 a 12 de novembro de 2014, Serra Negra, SP, p. 1-6. Disponível em: <http://abrateg.com.br/cbrateg9/trabalhos/167E.pdf>

SARMENTO, B.; NEVES, J. **Chitosan-based systems for biopharmaceuticals: Delivery, targeting and polymer therapeutics**. Ed. Wiley; 2^a ed., 2012.

SCHLEMMER, D. Preparação, caracterização e degradação de blendas de poliestireno e amido termoplástico usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, nº 1, p. 6-13, 2010.

SHIN, B. Y.; LEE, S. I.; SHIN, Y. S.; BALAKRISHNAN, S.; NARAYAN, R. Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. **Polymer Engineering and Science**, August, vol. 44, nº. 8, p. 1429-1438, 2004

SILVA, I. B.; FUJII, M. T. **Diversidade de Algas Marinhas**. 11 p. Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente. Instituto de Botânica, São Paulo, março, 2010. Disponível em: http://www.biodiversidade.pgibt.ibot.sp.gov.br/Web/pdf/Diversidade_Algas_Marinhas_Ingrid_Balesteros.pdf

SILVA, E. M. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 43 p. 2011. Trabalho de Conclusão do curso de graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

SOUSA, D. A.; OLIVEIRA, E.; NOGUEIRA, M. C.; ESPÓSITO, B. P. Development of a heavy metal sorption system through the P=S functionalization of coconut (Cocos nucifera) fibers. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 138–143, jan. 2010.

SOUSA, G. M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos e aplicação na conservação de massa alimentícia fresca**. 2012. 89 p. Dissertação de mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

SOUZA, D. F.; PINTO, A. L.; MENDES, A. M. S.; OLIVEIRA, G. H. Classificação CONAMA das limitações de uso da água superficial da Lagoa Maior, Três Lagoas/MS. **Revista Geonorte**, edição especial, vol.3, nº.4, p. 771-780, 2012.

TITA, S. P. S.; PAIVA, J. M. F.; FROLLINI, E. Resistência ao impacto e outras propriedades de compósitos lignocelulósicos matrizes termofixas fenólicas reforçadas com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, nº. 4, p. 228-239, 2002.

TOMCZAK, F. **Estudos sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. 2010. 150 p. Tese. Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

TUTTLE, M. E. **Structural Analysis of Polymeric Composite Materials**. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, 2004.

UYIGUE, L; RAHEEM, A. B. Modeling the Biodegradation of Starch-Filled Polypropylene Plastic in Sea Water Environment. **Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS)**, vol. 3, no. 5, p. 851-856, 2012.

VANIN, M.; SANTANA, C. C.; TORRIANI, Í. L.; PRIVELIC, T.; DUEK, E. A. R. Estudo da degradação “in vitro” de blendas de poli(β -hidroxibutirato) (PHB) / poli(1-ácido lático) (PLLA) na forma de filmes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, nº 3, p. 187-193, 2004.

VON SPERLING, M. **Estudos de Modelagem e da Qualidade da Água de Rios. Princípios de Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. Belo Horizonte, MG, 588 p., 2007.

VROMAN, I.; TIGHZERT, L. Biodegradable Polymers. **Materials**, vol. 2, p. 307-344, 2009.

WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica**. 2002. 116 P. Dissertação de mestrado em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

ANEXOS

Anexo 1. Preparo das soluções utilizadas para limpeza dos aquários

Solução sulfocrômica

Em uma balança analítica pesou-se 60 g de dicromato de potássio, transferiu-se para um bécher de 2L e em seguida adicionou-se 300 mL de água destilada para solubilizar. Na capela e em banho de gelo, verteu-se lentamente e sob agitação o ácido sulfúrico, com cuidado, pois a reação é altamente exotérmica. Após esfriar a reação, a solução foi transferida para um frasco âmbar com tampa de vidro esmerilhada (GARCEZ, 2004).

Solução de Potassa alcoólica

Foram pesados 10 g de KOH e solubilizados em 5 mL de água destilada. Em seguida adicionou-se 100 mL de etanol. Essa solução foi então pincelada nas paredes internas dos aquários, que permaneceram em repouso por 10 minutos. Na sequência, os aquários foram enxaguados com água da torneira e rinsados com água destilada (GARCEZ, 2004).

Anexo 2. Preparo da água com nutrientes

Solução de cloreto de potássio – KCl (0,6M)

Num bécher foram adicionados 200 mL de água destilada e 10 ml de ácido clorídrico concentrado. Essa solução foi pincelada nas paredes internas dos aquários, que foram enxaguados com água da torneira e rinsados com água destilada.

Solução Tampão de Fosfatos

Foram dissolvidos em aproximadamente 60 mL de água destilada: 0,85g de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4); 2,175g de fosfato bibásico de potássio (K_2HPO_4); 3,34g de fosfato bibásico de sódio heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$); 0,17g de cloreto de amônio (NH_4Cl). Em seguida, os sais solubilizados foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água destilada até a linha de aferição (BEM; DOMBROSKI, 2010).

Solução de Sulfato de Magnésio (MgSO_4)

Foram dissolvidos 2,25g de sulfato de magnésio heptahidratado em aproximadamente 80 mL de água, em seguida foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água destilada até a linha de aferição (BEM; DOMBROSKI, 2010).

Solução de Cloreto de Cálcio (CaCl_2)

Foram dissolvidos 2,75g de cloreto de cálcio anidro em aproximadamente 80mL de água, transferidos para um balão volumétrico de 100 mL e avolumados com água destilada até a linha de aferição (BEM; DOMBROSKI, 2010).

Solução de Cloreto Férrico (FeCl_3)

Foram dissolvidos 0,025g de cloreto férrico hexahidratado em aproximadamente 80mL de água, transferidos para um balão volumétrico de 100mL e avolumados com água destilada até a linha de aferição (BEM; DOMBROSKI, 2010).

Anexo 3. Soluções utilizadas para as análises de DQO

Solução de ácido sulfúrico 20%

Em um bécher de 250 mL, adicionou-se 80 mL de água destilada e em seguida, cuidadosamente, verteu-se 20 mL de ácido sulfúrico concentrado.

Solução digestora

O dicromato de potássio foi previamente seco em estufa, a 150 °C, por 2 horas para retirada de umidade. Em seguida foi colocado em dessecador para resfriar e evitar o contato com a umidade do ar.

Procedeu-se então a pesagem por diferença, numa balança analítica limpa, nivelada e previamente estabilizada por 30 minutos na corrente elétrica.

Para essa pesagem foi utilizado o pesa filtro com tampa, contendo o sal seco e resfriado. A balança foi tarada e em seguida foi transferido quantitativamente para um bécher de 1000 mL, 10,216 g de dicromato de potássio, verificado pela diferença de peso apresentada no display da balança analítica. Para não haver contaminação nas paredes do pesa filtro, por agentes externos, utilizou-se além da luva, uma pinça ou uma alça de papel para retirá-lo e recolocá-lo na balança para a pesagem, bem como para manusear a tampa do frasco.

O sal foi solubilizado com 500 mL de água destilada. Em seguida, em uma capela, adicionou-se, lentamente 167 mL de ácido sulfúrico concentrado, em banho de gelo, devido a reação ser altamente exotérmica. Após a adição do ácido e estabilização da temperatura da reação, adicionou-se 33,3 g de sulfato de mercúrio. A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, o qual foi avolumado com água destilada até a linha de aferição.

Solução catalítica

O sulfato de prata (6,236 g) foi pesado em balança analítica e transferido para um frasco âmbar com tampa de vidro esmerilhada, contendo 1000 mL de ácido sulfúrico concentrado. Para completar a solubilização, a solução foi colocada em estufa por 24 horas.

Solução padrão de biftalato de potássio

O biftalato de potássio, em um pesa filtro, foi colocado na estufa à 120 °C, por 2 horas para retirada de umidade. Em seguida foi colocado num dessecador para resfriar e evitar o contato com a umidade do ar.

A pesagem foi feita por diferença, em uma balança analítica limpa, nivelada e previamente estabilizada por 30 minutos na corrente elétrica.

Para essa pesagem foi utilizado o pesa filtro com tampa, contendo o sal seco e resfriado. A balança foi tarada e em seguida foi transferido quantitativamente para um bécher de 100 mL, 0,850 g de biftalato de potássio, verificado pela diferença de peso apresentada no display da balança analítica.

O sal foi solubilizado com água destilada e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL já contendo um pouco de água destilada, o qual foi avolumado até a linha de aferição.

