

**UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**Acompanhamento da bioatividade do solo puro e tratado durante o
processo de biodegradação das blendas de polietileno/amido
termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q) e amido
termoplástico/quitosana (TPS/Q)**

Vinicius Olivieri Rodrigues Gomes

2015



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

**Acompanhamento da bioatividade do solo puro e tratado durante o
processo de biodegradação das blendas de polietileno/amido
termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q) e amido
termoplástico/quitosana (TPS/Q)**

VINICIUS OLIVIERI RODRIGUES GOMES

Sob a Orientação da Professora
Dilma Alves Costa

Dissertação submetida como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Ciências, no
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química, Área de Concentração em Tecnologia de
Polímeros.

**Seropédica, RJ
Julho de 2015 UFRRJ.**

FICHA CATALOGRÁFICA

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

VINICIUS OLIVIERI RODRIGUES GOMES

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM ____/____/____

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

Prof^a Dra: Waleska Giannini Pereira da Silva – Departamento de Química/Instituto de Ciências Exatas/UFRRJ

Dr^a. Tatiana Faria Pereira – Instituto Estadual do Ambiente – INEA/RJ.

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos, pois todos, sem exceção, foram importantíssimos em tão importante conquista.

AGRADECIMENTOS

À Deus e a toda ordem superior por guiar e amparar o caminho por mim escolhido.

Aos meus pais Inácio Aurélio e Angela Olivieri por todo amor, sacrifício e dedicação prestados a mim, a minha irmã querida, Caroline Olivieri, amiga de todas as horas, a minha amada namorada Andréa Mello pelo incentivo, apoio e carinho, que foram e são fundamentais para as minhas conquistas e aos queridos filhos do coração Gabriel Macri e Raphael Macri. As minhas avós Francisca Clotilde e Maria da Glória e avôs Hélio Olivieri e Manuel Rodrigues que muito amo. Aos amigos do trabalho Aldir Paes, Luciano Guimarães e Danilo Souza pela compreensão e ajuda. Aos companheiros do DEQUIM/UFRRJ e aos meus familiares e amigos. Todos, sem exceção, foram e são muito importantes na minha vida e em minhas conquistas.

A minha querida orientadora Dilma Alves Costa. A palavra que a melhor a define é AMIGA. Construímos ao longo de dois anos de convívio uma relação harmoniosa e cada momento ao lado de tão amável pessoa serviu não apenas para o meu aprendizado acadêmico, mas também para solidificarmos uma amizade que pretendo levar para sempre.

Aos amigos Mauro Meliga, Muara Cristian e Tamires Pimentel, que foram importantíssimos para o bom andamento dos trabalhos práticos realizados no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia Química. Ao Técnico do Laboratório de Catálise IT/UFRRJ, Guilherme Sá, pela importante ajuda nas análises de DR-X. Aos Professores Doutores Guilherme Guedes - DEQUIM/UFRRJ, Flávio Violante – IFRJ/NILÓPOLIS e ao discente Rafael Faber – IFRJ/NILÓPOLIS pela valiosa colaboração nas análises de FTIR. Ao Professor Dr. Carlos Alexandre Marques do IFRJ/NILÓPOLIS pela fundamental contribuição nas análises de MEV, aos Professores Dr. Douglas Siqueira e MSc Ilzenaide do DEQUIM/UFRRJ e aos amigos MSc Juarez Vicente e MSc Roberto Laureano por toda a dedicação e ajuda a mim prestada no decorrer da tese.

Ao grande amigo Gilson Sacramento (in memoriam) não apenas pela ajuda nas cópias, mas também pelas doses diárias de incentivo e alegria que eram depositados por ele diariamente em nossas conversas. A toda equipe do Laboratório de Análises de Solos do Instituto de Agronomia da UFRRJ. Aos Professores Doutores Rui Casqueira, Fabíola Cunha, Hélio Júnior, Alexandre Lioi, Carolina Fioravante, Roberta Helena e Paulo Jansen - IT/UFRRJ, pela orientação e ajuda ao longo do período de estudos. E ao meu grande amigo Carlos Alberto Barbosa (in memoriam), por tudo de bom que aprendi com ele enquanto estivemos juntos em nosso convívio terreno.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	7
LISTA DE ABREVIACÕES	10
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE EQUAÇÕES	18
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	21
2. INTRODUÇÃO	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1. Constituição do solo	24
3.2. Qualidade do solo	28
3.3. Microbiologia do solo	30
3.3.1. Bioatividade do solo	32
3.3.1.1. Quantificação da bioatividade do solo	34
3.4. Características geográficas, climáticas e do solo do município de Seropédica	37
3.5. Degradação de polímeros	39
3.5.1. Processo de biodeterioração e biodegradação	41
3.5.1.1. Biodeterioração	41
3.5.1.2. Biodegradação	42
3.5.2. Degradação de polímeros sintéticos e biodegradáveis	44
3.6. Blendas poliméricas biodegradáveis	49
3.6.1. Blendas poliméricas	49
3.6.2. Blendas poliméricas biodegradáveis	51
3.6.2.1. Blendas poliméricas biodegradáveis contendo amido.....	54
3.6.2.2. Blendas poliméricas biodegradáveis contendo amido TPS.....	57
3.6.3. Blendas poliméricas biodegradáveis contendo agentes compatibilizantes.....	60
3.7. Polímeros precursores das blendas poliméricas biodegradáveis: polietileno de baixa densidade (PEBD), amido termoplástico (TPS), quitosana.....	63
3.7.1. Polietileno (PE), polietileno de baixa densidade (PEBD) e suas características.....	63
3.7.1.1. Polietileno (PE).....	63
3.7.1.2. Polietileno de baixa densidade e suas características.....	66
3.7.2. Amido, amido termoplástico (TPS) e suas características.....	68
3.7.3. Quitosana como agente compatibilizante.....	72
3.8. Método de análise da biodegradação de polímeros e do solo.....	74
3.8.1. Método de análise da biodegradação de polímeros no solo.....	76
3.8.2. Métodos indiretos de avaliação da biodegradação/biodeterioração de polímeros.....	78
3.8.3. Métodos analíticos de determinação da matéria orgânica no solo.....	78
3.8.4. Método de determinação de carbono de biomassa.....	80
4. OBJETIVOS	82
4.1. Objetivos específicos.....	82
5. MATERIAIS E MÉTODOS	83
5.1. Materiais.....	83
5.2. Métodos.....	85
5.2.1. Preparo das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q.....	86
5.2.2. Preparo do solo.....	88

5.2.3. Ensaio de Biodegradação.....	90
5.2.3.1. Planejamento Experimental.....	91
5.2.3.2. Ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q (A1 – A3) e TPS/Q (B1 – B3).....	93
5.2.4. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q.....	94
5.2.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	94
5.2.4.2. Difração de Raios-X (DRX).....	95
5.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	96
5.2.4.4. Variação da massa das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q após o ensaio de biodegradação.....	97
5.2.5. Análises dos solos – solo puro (SP) e solo com húmus (SH).....	98
5.2.5.1. Análise de C biomassa microbiana.....	98
5.2.5.2. Carbono orgânico e Massa orgânica total.....	100
5.2.5.3. Umidade atual.....	101
5.2.5.4. pH.....	101
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	102
6.1. Preparo das blendas de PEBD/TPS/Quitosana e TPS/Quitosana.....	102
6.2. Caracterização dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana.....	104
6.2.1. FTIR dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana.....	104
6.2.2. Curvas de DRX dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana.....	107
6.3. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Quitosana e TPS/Quitosana antes do ensaio de biodegradação.....	108
6.3.1. FTIR das blendas de PEBD/TPS/Q (A _i) e TPS/Q (B _i).....	108
6.3.2. DRX das blendas de PEBD/TPS/Q – A _i e de TPS/Q - B _i	112
6.3.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura - MEV das blendas de PEBD/TPS/Q – A _i e de TPS/Q - B _i	114
6.4. Ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Quitosana e TPS/Quitosana.....	117
6.4.1. Dados Climáticos do Município de Nilópolis no período de setembro/2014 e janeiro/2015.....	117
6.4.2. Resultados obtidos com o ensaio de biodegradação.....	119
6.4.2.1. Gráficos com os resultados experimentais relacionando as condições dos solos com a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q.....	129
6.4.2.2. Resultados experimentais relacionando a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q com o solo puro (SP).....	129
6.4.2.3. Planejamento experimental relacionando as condições do solo com a biodegradação das blendas.....	144
6.4.2.4. Resultados de pH e umidade dos solos (SP e SH) relacionados à biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q.....	174
6.4.2.5. Resultados de análise microbiológica da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q).....	179
6.5. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Quitosana após o ensaio de biodegradação.....	180
6.5.1. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	180
6.5.1.1. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	180

6.5.1.2. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	186
6.5.2. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por difração de raios-X (DRX).....	191
6.5.2.1. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por difração de raios-X (DRX), em solo puro (SP).....	192
6.5.2.2. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por difração de raios-X (DRX), em solo+húmus (SH).....	194
6.5.3. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q a partir da microscopia eletrônica varredura.....	197
6.5.3.1. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em solo puro (SP).....	197
6.5.3.2. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em solo+húmus (SH).....	204
7. CONCLUSÕES.....	212
8. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	213
9. BIBLIOGRAFIA.....	214

LISTA DE ABREVIÇÕES

Cmic – Carbono de biomassa microbiana
COT – Carbono orgânico total
DSC – Calorimetria exploratória diferencial
FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
MA – Anidrido maleico
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MFI- Índice de Fluidez
MMT – Montmorilonita
MOT – Massa orgânica Total
NCel – Nanofibra de celulose
P(3HB) – Poli (3-hidroxi-butirato)
PBAT – Poli (adipato co-tereftalato de butileno)
PBLH – Polibutadieno líquido
PE - Polietileno
PE-g-MAH – Polietileno grafitizado com ácido maleico
PEAD – Polietileno de alta densidade
PEC/TPS- Pectina/ amido termoplástico
PVA – poli (álcool vinílico)
PLA – poli (ácido láctico)
PCL – Poli (caprolactona)
PVC – Poli (cloreto de vinila)
PS – Poli (estireno)
PS/TPS – Poliestireno/amido termoplástico
PHB – Poli (hidroxibutirato)
PHBV – Poli (hidroxibutirato-co-valerato)
PEBD- Polietileno de Baixa Densidade
Q – Quitosana
RMNH – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
SP – Solo puro
SH – Solo Humico
REX – Extrusão reativa
Tg – Transição vítrea
TGA – Análise termogravimétrica
TMA – Análise termomecânica
TPS – Amido termoplástico
TPCS – Amido de milho termoplástico
TPSBG – Amido termoplástico reforçado com fibras

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores de amilose e pectina em algumas fontes de amido natural	68
Tabela 2. Composição das blendas, de acordo com as proporções de glicerol e quitosana (Q).....	87
Tabela 3. Tipos de variáveis e valores dos níveis utilizados no planejamento experimental.....	92
Tabela 4. Planejamento fatorial completo para duas variáveis e três níveis.....	93
Tabela 5. Resultados de carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) dos solos antes do ensaio de biodegradação.....	125
Tabela 6. Resultados de perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q, e de carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT), do solo puro (SP), após o ensaio de biodegradação.....	126
Tabela 7. Resultados de perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q, e de carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT), do solo+húmus (SH), após o ensaio de biodegradação.....	128
Tabela 8. Resultados após o ensaio de biodegradação das blendas PEBD/TPS/Q: Carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) do solo puro (SP), e perda de massa das blendas	145
Tabela 9. Resultados após o ensaio de biodegradação das blendas PEBD/TPS/Q: Carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) do solo+húmus (SH), e perda de massa das blendas.....	145
Tabela 10. Resultados após o ensaio de biodegradação das blendas TPS/Q: Carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) do solo puro (SP), e perda de massa das blendas.....	147
Tabela 11. Resultados após o ensaio de biodegradação das blendas TPS/Q: Carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) do solo+húmus (SH), e perda de massa das blendas.....	147
Tabela 12. Teste ANOVA para os resultados de PEBD/TPS/Q (SP).....	149
Tabela 13. Teste ANOVA para os resultados de PEBD/TPS/Q (SH).....	150
Tabela 14. Teste ANOVA para os resultados de TPS/Q (SP).....	152
Tabela 15. Teste ANOVA para os resultados de TPS/Q (SH).....	153
Tabela 16. Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A1 – 0% Q, após o ensaio de biodegradação.....	198
Tabela 17. Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A2 – 7,5% Q, após o ensaio de biodegradação.....	200
Tabela 18. Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A3 – 15,0% Q, após o ensaio de biodegradação.....	203
Tabela 19. Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A1 – 0% Q, após o ensaio de biodegradação.....	205
Tabela 20. Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A2 – 7,5% Q, após o ensaio de biodegradação.....	207
Tabela 21. Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A3 – 15,0% Q, após o ensaio de biodegradação.....	209

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil do solo com seus horizontes (adaptado de www.sobiologia.com.br/conteudos/Solo/Solo9.php).....	28
Figura 2. Constituição do solo (Fonte: http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSN_5897-4-Organismos%20solo.pdf).....	30
Figura 3. Ordem de tamanho dos organismos presentes no solo (Fonte: http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSN_5897-4-Organismos%20solo.pdf)..	33
Figura 4. Relação entre matéria orgânica e biomassa microbiana (Fonte: http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSN_5897-4-Organismos%20solo.pdf)..	37
Figura 5. Relação tipo de solo e biomassa microbiana (Fonte: http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSN_5897-4-Organismos%20solo.pdf)..	37
Figura 6. Foto do tipo de solo Planossolo Háplico Distrófico Arênico (Fonte: SANTOS, 2012).....	39
Figura 7. Esquema da genérico da biodegradação de polímeros (BARDI & ROSA, 2007)	44
Figura 8. Reações químicas de degradação aeróbica e anaeróbica de polímeros (MARTINS, 2011; KURUSU, 2011).....	46
Figura 9. Representação esquemática da morfologia de blendas do polímero A (linha sólida) e polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível; c) blenda parcialmente miscível (MUNARO, 2007; SILVA, 2013).....	50
Figura 10. Esquema representativo de diferentes distribuições da fase dispersa na matriz polimérica: (a) bem distribuída, (b) aglomerada, (c) em pseudo <i>network</i> (PASSADOR <i>et al.</i> , 2006).....	51
Figura 11. Esquema representativo de uma blenda imiscível e compatibilizada (BECKER, 2002).....	61
Figura 12. Estrutura do polietileno (LOPES, 2007).....	64
Figura 13. Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno (LEGUENZA, 1999; WASILKOSKI, 2002).....	65
Figura 14. Estrutura química do polietileno de baixa densidade (PEBD) (NASCIMENTO <i>et al.</i> , 2007).....	67
Figura 15. Representação esquemática da estrutura morfológica do PEBD (Fonte: COUTINHO <i>et al.</i> , 2003; http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp).....	67
Figura 16. Estrutura da amilose (CLASEN, 2014).....	69
Figura 17. Estrutura da amilopectina (CLASEN, 2014).....	69
Figura 18. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do amido granular (a) e do Amido TPS com grãos desestruturados (b).....	70
Figura 19. Características de alguns amidos comerciais (CORRADINI <i>et al.</i> , 2007)....	72
Figura 20. Desacetilação da quitina, em meio básico (SARMENTO & NEVES, 2012).....	73
Figura 21. Esquema contendo as etapas da metodologia adotada na obtenção das amostras de PEBD/TPS/Q e TPS/Q.....	85
Figura 22. Análises qualitativas e quantitativas das amostras de PEBD/TPS/Q e TPS/Q e do solo puro (SP) e solo húmico (SH).....	86
Figura 23. Reômetro de torque Themo Scientyfic, modelo PolyLab QC, com rotor modelo roller.....	88
Figura 24. Amostra A ₂ (PEBD/TPS/Q – 7,5% Q), obtida no reômetro PolyLab QC.....	88
Figura 25. Prensa hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL-11.....	88
Figura 26. Molde em aço Inox.....	88

Figura 27. Área de coleta do solo puro (SP) nos arredores do Instituto de Tecnologia/UFRRJ, campus Seropédica.....	89
Figura 28. Solo puro (SP) após peneiramento.....	89
Figura 29. Húmus de minhoca utilizado no ensaio de biodegradação.....	90
Figura 30. Caixas Plásticas contendo os copos plásticos.....	91
Figura 31. Copo plástico contendo cada amostra.....	91
Figura 32. Foto do espectrômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	95
Figura 33. Foto do Difratômetro de Raio X, marca Rigaku, modelo Mini Flex II.....	96
Figura 34. Foto do aparelho de micrografia eletrônica de varredura (MEV com EDS).....	97
Figura 35. Curvas de toque das blendas de PEBD/TPS/Q, para as diferentes composições das misturas.....	102
Figura 36. Curvas de toque das blendas de TPS/Q, para as diferentes composições das misturas.....	103
Figura 37. Espectros de FTIR dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana.....	105
Figura 38. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH, H ₂ O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD e amido, medidas nos polímeros puros: PEBD, amido e quitosana.....	106
Figura 39. Curvas de DRX dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana.....	107
Figura 40. Espectros de FTIR das blendas de PEBD/TPS/Q – A _i , antes do ensaio de biodegradação.....	108
Figura 41. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H ₂ O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD e amido, medidas nas blendas de PEBD/TPS/Q.....	109
Figura 42. Espectros de FTIR das blendas de TPS/Q – B _i , antes do ensaio de biodegradação.....	110
Figura 43. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H ₂ O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do amido, medidas nas blendas de TPS/Q.....	111
Figura 44. Curvas de DRX das blendas de TPS/Q – B _i , antes do ensaio de biodegradação.....	112
Figura 45. Curvas de DRX das blendas de PEBD/TPS/Q – A _i , antes do ensaio de biodegradação.....	113
Figura 46. Micrografia de SEM da Amostra 1 (PEBD/TPS/Q – 0,0% Q) antes do ensaio de biodegradação.....	114
Figura 47. Micrografia de SEM da Amostra 2 (PEBD/TPS/Q – 7,5% Q) antes do ensaio de biodegradação.....	115
Figura 48. Micrografia de SEM da Amostra 3 (PEBD/TPS/Q – 15,0% Q) antes do ensaio de biodegradação.....	115
Figura 49. Micrografia de SEM do Branco 1 (TPS/Q – 0,0% Q) antes do ensaio de biodegradação.....	116
Figura 50. Micrografia de SEM do Branco 2 (TPS/Q – 7,5% Q) antes do ensaio de biodegradação.....	116
Figura 51. Micrografia de SEM do Branco 3 (TPS/Q – 15% Q) antes do ensaio de biodegradação.....	117
Figura 52. Variação Pluviométrica e de temperatura n de Nilópolis/14.....	118
Figura 53. Variação de temperatura no município Nilópolis/2014.....	119
Figura 54. Fotos das blendas de PEBD/TPS/Q após o ensaio de biodegradação, nos períodos de 0, 10, 40, 70, 100 e 130 dias, no solo puro (SP).....	120

Figura 55. Fotos das blendas de PEBD/TPS/Q após o ensaio de biodegradação, nos períodos de 0, 70, 100 e 130 dias, no solo+húmus (SH).....	122
Figura 56. Resultados de C-mic do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 0 - 130 dias.....	130
Figura 57. Resultados de COT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 0 - 130 dias.....	131
Figura 58. Resultados de MOT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 0 - 130 dias.....	132
Figura 59. Resultados da perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q em solo puro (SP) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	133
Figura 60. Resultados da C-mic das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	134
Figura 61. Resultados da COT das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	135
Figura 62. Resultados da MOT das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	136
Figura 63. Resultados da perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	137
Figura 64. Resultados da C-mic das blendas de TPS/Q em solo puro (SP) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	138
Figura 65. Resultados da COT das blendas de TPS/Q em solo puro (SP) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	139
Figura 66. Resultados da MOT das blendas de TPS/Q em solo puro (SP) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	140
Figura 67. Resultados de C-mic das blendas de TPS/Q em solo húmico (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	141
Figura 68. Resultados de COT das blendas de TPS/Q em solo húmico (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	142
Figura 69. Resultados de MOT das blendas de TPS/Q em solo húmico (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.....	143
Figura 70. Diagrama de Pareto da variável da variável C-mic do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	154
Figura 71. Diagrama de Pareto da variável COT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	154
Figura 72. Diagrama de Pareto da variável MOT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	155
Figura 73. Diagrama de Pareto da variável perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q após a biodegradação em solo puro (SP) no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	155
Figura 74. Superfície de resposta da variável C-mic do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	156
Figura 75. Superfície de resposta da variável COT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	157
Figura 76. Superfície de resposta da variável MOT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	157

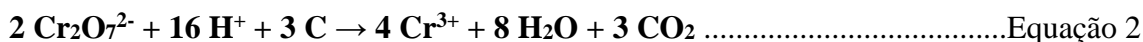
Figura 77. Superfície de resposta da variável perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q após a biodegradação em solo puro (SP) no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	158
Figura 78. Diagrama de Pareto da variável C-mic do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	159
Figura 79. Diagrama de Pareto da variável COT do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	159
Figura 80. Diagrama de Pareto da variável MOT do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	160
Figura 81. Diagrama de Pareto da variável perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q após a biodegradação em solo+húmus (SH) no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	160
Figura 82. Superfície de resposta da variável C-mic do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	161
Figura 83. Superfície de resposta da variável COT do solo+húmus (SH) após biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	162
Figura 84. Superfície de resposta da variável MOT do solo+húmus (SH) após biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	162
Figura 85. Superfície de resposta da variável perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após biodegradação em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	163
Figura 86. Diagrama de Pareto da variável C-mic do solo puro (SP) após a biodegrad. das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	164
Figura 87. Diagrama de Pareto da variável COT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	164
Figura 88. Diagrama de Pareto da variável MOT do solo puro (SP) após a biodegrad. das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	165
Figura 89. Superfície de resposta da variável C-mic do solo puro (SP) após a biodegrad das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	166
Figura 90. Superfície de resposta da variável COT do solo puro (SP) após a biodegrad das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	166
Figura 91. Superfície de resposta da variável MOT do solo puro (SP) após a biodegrad das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	167
Figura 92. Diagrama de Pareto da variável C-mic do solo+húmus (SH) após a biodegrad das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	168
Figura 93. Diagrama de Pareto da variável COT do solo+húmus (SH) após a biodegrad das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	168
Figura 94. Diagrama de Pareto da variável MOT do solo+húmus (SH) após a biodegrad das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.....	169
Figura 95. Superfície de resposta da variável C-mic do solo+húmus (SH) após a biodegrad das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias...170	170
Figura 96. Superfície de resposta da variável COT do solo+húmus (SH) após a biodegrad das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias...170	170

Figura 97. Superfície de resposta da variável MOT do solo+húmus (SH) após a biodegrad das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias...	171
Figura 98. Teste ANOVA dos resultados de C-mic dos solos SP e SH após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 100 dias.....	172
Figura 99. Teste ANOVA dos resultados de COT dos solos SP e SH após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 100 dias.....	172
Figura 100. Teste ANOVA dos resultados de MOT dos solos SP e SH após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 100 dias.....	173
Figura 101. Teste ANOVA dos resultados de perda de massa dos solos SP e SH após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 100 dias.....	174
Figura 102. Variação do pH do solo puro (SP) após o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q.....	175
Figura 103. Variação do pH do solo puro (SP) após o ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q.....	176
Figura 104. Variação do pH do solo+Húmus (SH) após o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q	176
Figura 105. Variação do pH do solo+Húmus (SH) após o ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q.....	177
Figura 106. Variação da umidade no solo puro (SP) após o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q.....	178
Figura 107. Variação da umidade no solo puro (SP) após o ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q.....	178
Figura 108. Variação da umidade no solo+húmus (SH) após o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q.....	179
Figura 109. Variação da umidade no solo+húmus (SH) após o ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q.....	179
Figura 110. Análise microbiológica da blenda de PEBD/TPS/Q (7,5% Q) após o ensaio de biodegradação no solo puro (SP) no período de 130 dias.....	180
Figura 111. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	181
Figura 112. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H ₂ O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q).....	181
Figura 113. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	183
Figura 114. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H ₂ O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q).....	183
Figura 115. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	185
Figura 116. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H ₂ O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q).....	185
Figura 117. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	187
Figura 118. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H ₂ O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q).....	187
Figura 119. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	188

Figura 120. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H ₂ O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q).....	189
Figura 121. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	190
Figura 122. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H ₂ O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q).....	190
Figura 123. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	192
Figura 124. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	193
Figura 125. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	194
Figura 126. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	195
Figura 127. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	196
Figura 128. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	197
Figura 129. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	198
Figura 130. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP), nos diferentes tempos.....	199
Figura 131. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	200
Figura 132. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP), nos diferentes tempos.....	201
Figura 133. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).....	202
Figura 134. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP), nos diferentes tempos.....	204
Figura 135. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	205
Figura 136. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH), nos diferentes tempos.....	206
Figura 137. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	207
Figura 138. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH), nos diferentes tempos.....	208
Figura 139. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).....	209
Figura 140. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH), nos diferentes tempos.....	210

LISTA DE EQUAÇÕES

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \dots\dots\dots\text{Equação 1}$$



$$M \text{ (máximo 40 gramas)} = M_p + M_a + M_g + M_q \dots\dots\dots\text{Equação 3}$$

$$\text{Índices (\%)} = \frac{I_{908}, I_{1718}, I_{1471}, I_{1028}, I_{3437}}{I_{2923}} \times 100 \dots\dots\dots\text{Equação 4}$$

$$\text{Variação da massa (\%)} = \frac{(M_0 - M)}{M_0} \times 100 \dots\dots\dots\text{Equação 5}$$

$$P = \frac{C_p \cdot f \cdot m \cdot \Delta T}{t} \dots\dots\dots\text{Equação 6}$$

$$t = \frac{k \cdot m}{P} \dots\dots\dots\text{Equação 7}$$

$$C_{I,NI} = \frac{(V_b - V) \cdot M \cdot 3 \cdot 1000 \cdot (\text{vol. extrator})}{(\text{vol. extrato}) \cdot P_{Solo}} \dots\dots\dots\text{Equação 8}$$

$$C_{mic} = \frac{C_I - C_{NI}}{K_c} \dots\dots\dots\text{Equação 9}$$

$$\text{Cálculo} = C \text{ (g/kg)} = (40 - \text{volume gasto}) \times f \times 0,6 \dots\dots\dots\text{Equação 10}$$

$$\text{Cálculo de teor de Umidade Gravimétrica} = 100 (a - b)/b \dots\dots\dots\text{Equação 11}$$

RESUMO

GOMES, V.O. R. **Acompanhamento da bioatividade do solo puro e tratado durante o processo de biodegradação das blendas de polietileno/amido termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q) e amido termoplástico/quitosana (TPS/Q)** 2015, 221 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

A necessidade de produzir artefatos poliméricos cada vez mais versáteis e “performantes” e que apresentem características de biodegradação cada vez mais acentuadas tem motivado a comunidade científica a buscar combinações entre polímeros sintéticos e naturais com o objetivo de atender esses aspectos. O desenvolvimento de blendas de polietileno de baixa densidade/amido termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q) e de amido termoplástico/quitosana (TPS/Q) visou ir de encontro a tal objetivo, procurando entender a dinâmica do processo biodegradativo no solo. O presente trabalho acompanhou os efeitos causados pela deposição dessas blendas, analisando diferentes parâmetros, como carbono orgânico total, massa orgânica total e carbono de biomassa microbiana, que indicam níveis de qualidade do solo, além da perda de massa após cada período de biodegradação. As blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q foram preparadas com diferentes concentrações de quitosana, com valores definidos em 0, 7,5 e 15% da massa total e enterradas em solo puro e solo tratado com húmus. Os períodos de análise de biodegradação foram de 10, 40, 70, 100 e 130 dias, com as amostras sendo expostas ao ambiente. As blendas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), e quanto a perda de massa, antes e após o processo de biodegradação. Também foram realizadas análises de carbono orgânico total, massa orgânica total, concentração de carbono de biomassa microbiana, pH e umidade dos solos utilizados. Os resultados comprovaram o processo biodegradativo das blendas com o passar do tempo, tendo em vista a diminuição dos níveis de carbono e aumento considerável dos níveis de oxigênio das blendas de PEBD/TPS/Q, de acordo com as análises de FTIR e EDS, e total biodegradação das blendas de TPS/Q. As bandas de FTIR comprovaram a ocorrência do processo oxidativo, principalmente nos 70 dias iniciais, nas amostras de PEBD/TPS/Q. As análises de DRX mostraram que houve uma variação da cristalinidade, com a tendência de diminuição deste parâmetro. A perda de massa também foi considerável e progressiva para todas as amostras. Os resultados de análise das amostras de solo mostraram o poder de recuperação da atividade microbiana dos mesmos (resiliência) durante o processo biodegradativo. No período inicial do experimento, em especial nos primeiros 40 dias, todos os parâmetros avaliados sofreram decaimento de seus valores, porém retornaram aos patamares iniciais e mantiveram esses valores até o final do experimento. O planejamento experimental realizado mostrou que nenhuma das variáveis independentes influenciou no processo de bioatividade do solo.

Palavras-chaves: PEBD, blendas biodegradáveis, bioatividade do solo, C-biomassa microbiana.

ABSTRACT

Gomes, V.O.R. **Monitoring of bioactivity of pure and treated soil during the biodegradation process of polyethylene / starch blends thermoplastic /chitosan (PEBD/TPS/Q) and thermoplastic starch /chitosan (TPS/Q)** 2015, 221 f. Dissertation (Master in Chemical Engineering). Institute of Technology, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2015.

The need of producing polymeric artifacts increasingly powerful and versatile but which have increasingly lower biodegradation times motivates the scientific community to seek combinations of natural and synthetic polymers in order to meet both aspects. The manufacture of the blend LDPE/TPS Starch / Chitosan aims to go against that objective. The biodegradation occurs mostly in the soil. Trying to understand the dynamics of the biodegradation process in soil, this paper monitored the effects caused by deposition of the blend, analyzing different parameters, such as organic carbon, organic matter and microbial carbon, indicating levels of soil quality. The blends were prepared with different concentrations of chitosan, with values set to 0, 7, 5 and 15% of total mass and buried in pure soil and soil treated with humus. The analysis periods were 10, 40, 70, 100 and 130 days, with samples being exposed to the environment. Infrared analysis were performed using Fourier transform, X-ray diffraction, scanning electron microscopy with spectroscopy dispersive energy before and after biodegradation mass loss, after the biodegradation process of the blends. Organic carbon, organic matter, microbial carbon, pH and moisture in the soil. The results obtained after analysis in blend showed that with the passage of time, the biodegradation process happened, considering that carbon levels dropped considerably and oxygen were increased in accordance with the EDS analysis. The FTIR analysis confirmed this fact by showing that there was an intense oxidative process, especially in the initial 70 days in all samples. The X-RD analysis showed that there was a variation in crystallinity, but always with a decrease of this parameter. The weight loss was also significant and progressive in all samples. Soil results showed that the same is resilient and can recover its characteristics during the biodegradation process. At the beginning of the experiment, especially in the first 40 days, all evaluated parameters declined considerably, but returned to baseline levels and maintained these values by the end of the experiment. Experimental design was made and it showed that none of the dependent variables influenced the biodegradation process.

Keywords: LDPE, biodegradable polymers, organic carbon, microbial carbon.

1. MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

1.1 Dar continuidade à linha de pesquisa desenvolvida no Laboratório de Tecnologia de Polímeros-DEQ/UFRRJ por alguns alunos de IC, durante os últimos anos Dafne Mendes Soares, 2013; Camila Velame Fernandes Brasil, 2012; Gabriella Cagnin Rangel, 2011.

1.2 A necessidade de realizar um estudo de blendas biodegradáveis, já muito aplicadas como materiais biodegradáveis, contendo polietileno de baixa densidade (PEBD) e polímeros biodegradáveis (amido, PHB, PLA, PCL etc) relacionando a influência da biodegradação desses materiais com a mudança na bioatividade do corpo receptor (solo). Deste modo esta pesquisa se propôs a estudar a biodegradação de blendas biodegradáveis de PEBD, amido termoplástico e quitosana, e vincular o processo de biodegradação com a concentração de matéria orgânica bacteriana presente no solo.

2. INTRODUÇÃO

As principais estratégias para facilitar as misturas de polímeros petroquímicos, a desintegração e a subsequente biodegradação e, especificamente, para o polietileno, são a incorporação direta de polímeros contendo grupos carbonila na cadeia principal ou a sua geração “in situ” através de compostos pró-oxidantes. Os produtos pró-degradação, incluindo os aditivos, tais como os compostos poli-insaturados, íons de metais de transição e complexos metálicos, tais como di-tiocarbamatos, podem tornar o polietileno e as poliolefinas, em geral, susceptíveis a hidroperoxidação. Estes grupos funcionais atuam como iniciadores de uma reação de oxidação térmica e a foto-oxidação de cadeias de polímero de hidrocarbonetos. Estes processos de degradação abiótica resultam em macromoléculas funcionais que termicamente e/ou fotoquimicamente quebram as cadeias, sucessivamente, em fragmentos de baixo peso molecular (CHIELLINI *et al.*, 2003;. VINHAS *et al.*, 2007;. SCHLEMMER *et al.*, 2009; MUTHUKUMAR *et al.*, 2010).

A biodegradação é específica para polímeros contendo grupos funcionais capazes de serem atacados por enzimas e microorganismos tais como bactérias e fungos, e ocorre a partir do momento em que estes são utilizados como nutriente para um dado conjunto de microorganismos (bactérias, fungos, actinomicetos) que existem em ambientes a serem degradados. Esta colônia de microorganismos é desenvolvida usando material polimérico como um nutriente. As enzimas adequadas devem quebrar algumas das ligações químicas existentes nas cadeias poliméricas. Além disso, é essencial ter condições ambientais favoráveis, tais como a temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio. A taxa de crescimento microbiano irá determinar a quantidade a ser consumido (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; BRITO *et al.*; 2011).

Os polímeros biodegradáveis são materiais recentemente desenvolvidos no campo dos polímeros. A sua característica principal é que eles são biodegradáveis através da ação de microorganismos em condições ambientais apropriadas. Quando em contato com o polímero biodegradável os microorganismos produzem enzimas que degradam o material em segmentos progressivamente menores; isto é, elas reduzem a massa molar média, favorecendo a sua degradação no ambiente, através de uma ação microbiana e da degradação química ou fotoquímica (VINHAS *et al.*, 2007).

A adição de polímeros naturais tais como: amido, celulose, lignina, quitina e quitosana, em polímeros sintéticos convencionais, aumenta a porosidade e a relação superfície/conteúdo das misturas e fornece os resíduos deste aditivo para os microorganismos. Como os microorganismos consomem o polímero natural circundante, o plástico perde a sua integridade estrutural. Este processo pode levar à deterioração das propriedades mecânicas, o que facilita a degradação por outros mecanismos e permite, assim, o ataque da matriz polimérica por microorganismos. O resultado da perda da integridade da matriz polimérica aumenta a sua biodegradabilidade (CHIELLINI *et al.*, 2003; VINHAS *et al.*, 2007; SCHLEMMER *et al.*, 2009; MUTHUKUMAR *et al.*, 2010; BORGHEI *et al.*, 2010).

Atualmente, o conceito de qualidade do solo é entendido como o equilíbrio entre as propriedades geológicas, hidrológicas, químicas, físicas e biológicas do solo. Este termo, muitas vezes é usado como sinônimo de saúde do solo e refere-se à capacidade do solo de sustentar a produtividade biológica dentro dos limites do ecossistema, de manter o equilíbrio ambiental e de promover a saúde de plantas, animais e do ser humano.

A discussão sobre o uso de indicadores de qualidade do solo vem ganhando força e expõe a dificuldade de se chegar a um consenso sobre quais parâmetros são capazes de atestar o impacto da presença de resíduos no solo. Em termos práticos, alguns indicadores "empíricos", tais como a presença de certas plantas, insetos, vermes, etc., bem como a análise química da fertilidade do solo, teor de matéria orgânica do solo no solo etc., têm sido utilizados para avaliar a qualidade de solos (ZILLI *et al.*; 2003).

A atividade microbiana, dada a sua importância no ecossistema terrestre, é normalmente usada como um indicador de qualidade do solo. A biomassa da população e a estrutura da comunidade microbiana são geralmente sensíveis às mudanças que podem ocorrer no solo, devido a atividades antropogênicas (NOGUEIRA, 2009). A utilização de medidas microbiológicas para indicar a qualidade do solo tem sido pesquisada porque os microorganismos têm um relacionamento íntimo com propriedades químicas e físicas do solo e também porque eles são responsáveis por muitos processos biológicos e bioquímicos, e, portanto, sensíveis às mudanças naturais e antropogênicas no solo (SUSZEK *et al.*, 2012). Além disso, pode-se verificar que a resistência do solo ocorre devido à diversidade microbiana e aos seus processos biológicos e ecológicos constantes (ZILLI *et al.*; 2003).

Através da relação entre as concentrações de C-biomassa microbiana: carbono orgânico total obtém-se um índice nutricional de qualidade do material orgânico. Observa-se que a matéria orgânica no solo com baixo grau de biomassa microbiana, material tendo uma maior quantidade de carbono sob a forma de recalcitrantes e sob condições de estresse, torna-se incapaz de utilizar plenamente C-orgânico e promove a redução da relação de (C-biomassa microbiana)/(C-orgânico) (GIACOMO *et al.*, 2005).

Neste estudo uma amostra de solo simples, recolhida na UFRRJ, e outra amostra de solo+húmus foram utilizadas no processo de biodegradação de misturas poliméricas formadas a partir de polietileno de baixa densidade/amido termoplástico/quitosana (PEBD/TPS/Q), variando a proporção de 0%, 7,5% e 15,0% de quitosana, em massa, no período de até 130 dias, com o objetivo de verificar a biodegradação destes materiais poliméricos e a influência da taxa de biodegradação nas concentrações de carbono orgânico total, de carbono da biomassa microbiana, de massa orgânica total, além da perda de massa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Constituição do solo

De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (2006) solo é uma coleção de corpos naturais, constituídos por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicos, formados por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta, contém matéria viva e podem ser vegetados na natureza onde ocorrem e eventualmente, têm sido modificados por interferências antrópicas. Quando examinados a partir da superfície, os solos consistem de seções aproximadamente paralelas, organizadas em camadas e, ou, horizontes que se distinguem do material de origem inicial, como resultado de adições, perdas, translocações e transformações de energia e matéria, que ocorrem ao longo do tempo e sob a influência de fatores, como: clima, organismos e relevo (SANTOS *et al.*, 2006).

A fase sólida apresenta duas frações: Fração mineral, constituída por partículas de vários tamanhos, resultantes da degradação de rochas e sedimentos. Sendo a textura do solo determinada pelo tamanho e quantidade dos minerais presentes e a fração orgânica, constituída por materiais resultantes da disposição de resíduos vegetais e animais, podendo estar em diferentes graus de decomposição. Também é composta por organismos vivos e em atividade (bactérias, fungos, algas, artrópodes, nematoides e anelídeos) (ZILLI *et al.*, 2003; SANTOS *et al.*, 2006; SILVA & ALMEIDA, 2010). A matéria orgânica se acumula principalmente na superfície dos solos, facilitando assim a penetração das raízes, a retenção da água e o arar dos solos. É rica em nutrientes, como o nitrogênio e o enxofre, que são fundamentais às plantas. A matéria orgânica que sofreu intensa decomposição através de processos químicos e biológicos e atingiu certo grau de estabilidade é designada por “húmus”, uma camada de cor escura e heterogênea (SILVA & ALMEIDA, 2010).

A fase líquida é composta por duas partes: Água do solo ou solução do solo, composta por água e sais dissociados. A outra parte é matéria orgânica em suspensão, composta por matéria orgânica coloidal. A água do solo é retida sob diferentes tensões. A tensão pode ser compreendida como pressão negativa. A água presente nos capilares dos solos está submetida a forte tensão (SANTOS *et al.*, 2006).

Sem a fase líquida, o desenvolvimento das plantas seria impossível. A água do solo ao ser absorvida pelos vegetais transporta os nutrientes essenciais ao seu desenvolvimento e manutenção de suas funções vitais (SANTOS *et al.*, 2006; SILVA e ALMEIDA, 2010).

A água pode ser classificada como: Gravitacional, Capilar, Higroscópica e Cristalização.

- Gravitacional - É a água que se perde pela ação da força da gravidade.
- Capilar - É a água que fica retida nos poros capilares, contra a força da gravidade. Esta água está efetivamente disponível para as plantas.
- Higroscópica - É a água adsorvida pelos colóides do solo. Não está disponível para as plantas.
- Cristalização - Ocorre na estrutura dos minerais e não é considerada como pertencente a fase líquida.

A quantidade de água é variável devido à precipitação e irrigação, à textura, estrutura, relevo e teor em matéria orgânica. A água do solo contém grande variedade de substâncias dissolvidas, motivo pelo qual é denominada de solução do solo (SILVA e ALMEIDA, 2010).

A fase gasosa é composta pelo ar do solo. Sua composição difere quantitativamente daquela do ar atmosférico. Encontra-se em constante equilíbrio com a fase líquida, ocupando predominantemente os macro-poros. Em comparação com a atmosfera terrestre, a atmosfera do solo apresenta: maior concentração de CO₂, com tendência a aumentar com o aumento da profundidade; menor concentração de O₂, com tendência a diminuir com o aumento da profundidade; umidade relativa mais elevada; concentração de N₂ igual ou pouco maior. A maior concentração de CO₂ na atmosfera dos solos é explicada pelas duas reações importantes que se realizam no mesmo: respiração vegetal e decomposição (SANTOS *et al.*, 2006; SILVA & ALMEIDA, 2010).

Todo solo tem sua origem imediata ou remota na decomposição das rochas pela ação das intempéries. A formação originária dos solos depende de pelo menos cinco fatores: a natureza da rocha madre, o clima da região, o agente intempérico de transporte, a topografia da região e os processos orgânicos (SANTOS *et al.*, 2006).

As alterações pedológicas de que são dotados os horizontes do solo revelam contraste com o substrato rochoso ou seu resíduo pouco alterado ou ainda sedimentos de natureza diversa, expressando diferenciação pedológica em relação aos materiais pré-

existentes em função de processos pedogenéticos. As camadas são pouco ou nada afetadas pelos processos pedológicos (SANTOS *et al.*, 2006).

O solo tem como limite superior a atmosfera. Os limites laterais são os contatos com corpos d'água superficiais, rochas, gelo, áreas com coberturas de materiais detríticos inconsolidados, aterros ou com terrenos sob espelhos d'água permanentes. O limite inferior do solo é difícil de ser definido. Em geral, o solo passa gradualmente no seu limite inferior, em profundidade, para rocha dura ou materiais saprolíticos ou sedimentos que não apresentam sinais da influência de atividade biológica. O material subjacente (não-solo) contrasta com o solo, pelo decréscimo nítido de constituintes orgânicos, decréscimo de alteração e decomposição dos constituintes minerais, enfim, pelo predomínio de propriedades mais relacionadas ao substrato rochoso ou ao material de origem não consolidado (SANTOS *et al.*, 2006).

O corpo tridimensional que representa o solo é chamado de pedon. A face do pedon que vai da superfície ao contato com o material de origem, é o perfil de solo, sendo avaliado em duas dimensões e perfazendo uma área mínima que possibilite estudar a variabilidade dos atributos, propriedades e características dos horizontes ou camadas do solo (SANTOS *et al.*, 2006).

A Figura 1 apresenta o perfil do solo com seus horizontes.

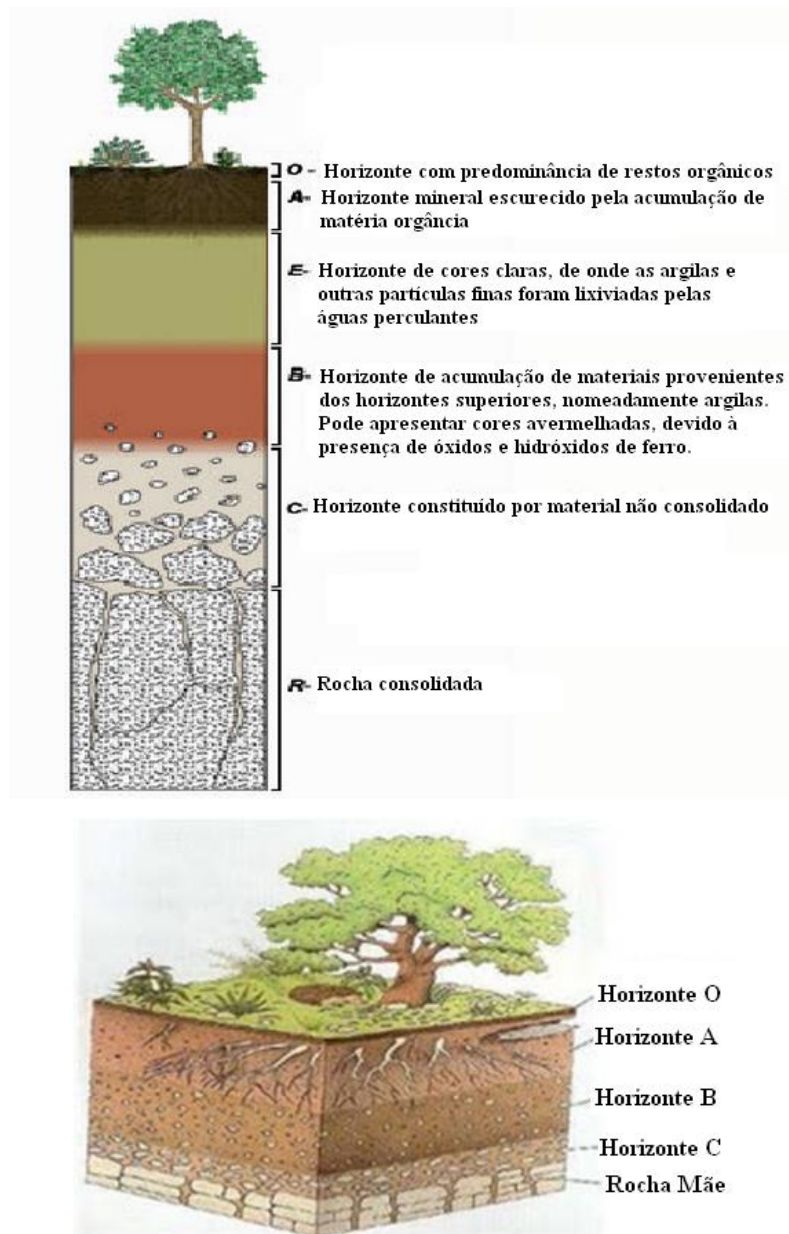


Figura 1. Perfil do solo com seus horizontes (adaptado de www.sobiologia.com.br/conteudos/Solo/Solo9.php)

3.2. Qualidade do solo

O conceito de qualidade do solo é oriundo de civilizações muito antigas (DORAN *et al.*, 1996) e compreende uma parte fundamental da qualidade ambiental. No final da década de 70 e durante a década seguinte esteve muito associado ao

conceito de fertilidade, sendo um solo considerado de alta qualidade quando se apresentava quimicamente rico (ZILLI *et al.*, 2003). No entanto, os conceitos foram renovados e o solo de alta qualidade passou a ser visto de outra maneira. A qualidade do solo pode ser definida como a capacidade do mesmo de funcionar dentro de um ecossistema natural ou manejado, sustentar a produtividade animal e vegetal, manter ou melhorar a qualidade da água e do ar e não prejudicar a saúde humana (KARLEN *et al.*, 1997; SPOSITO & ZABEL, 2003; VEZZANI & MIELNICZUK, 2009; ARAÚJO *et al.*, 2012).

O solo pode afetar a saúde do homem de três formas: diretamente pelo contato com solo contaminado por produtos tóxicos ou radioativos, indiretamente pela contaminação do ar e da água e pela ingestão de alimentos contaminados por metais pesados, agrotóxicos e etc. (DORAN *et al.*, 1996; SANTOS, 2004).

Muito mais que o ar ou água, a qualidade do solo tem uma profunda influência na saúde e produtividade de um ecossistema. No entanto, diferentemente do ar ou água para os quais já existem padrões de qualidade, a definição e a quantificação da qualidade do solo são de difícil acesso, principalmente pela forte dependência de fatores externos como manejo, interações com o ecossistema e ambiente, prioridades sócio-econômica, políticas, etc. No entanto, para manejar e manter o solo num estado aceitável para gerações futuras, deve-se priorizar os estudos da qualidade do solo e estes devem envolver as diversas funções do solo (GOMES *et al.*, 2006; DOUMER, 2011). Um ecossistema saudável é caracterizado pela integridade dos ciclos de energia e nutrientes, estabilidade e resiliência a perturbações ou estresses (MARTINS, 2012). Tanto a qualidade do solo quanto sua biodiversidade e resiliência são severamente limitadas em ambientes degradados e são muito sensíveis a perturbações antropogênicas. A resiliência do solo pode ser definida como a tolerância, capacidade de tamponamento ou a habilidade de regenerar-se diante de estresses diversos. A biodiversidade do solo se refere à variedade de grupos taxonômicos incluindo bactérias, fungos, protozoários, nematóides, minhocas e artrópodes (MARTINS, 2012). A Figura 2 apresenta um esquema quantitativo da constituição e dos tipos de organismos presentes no solo.

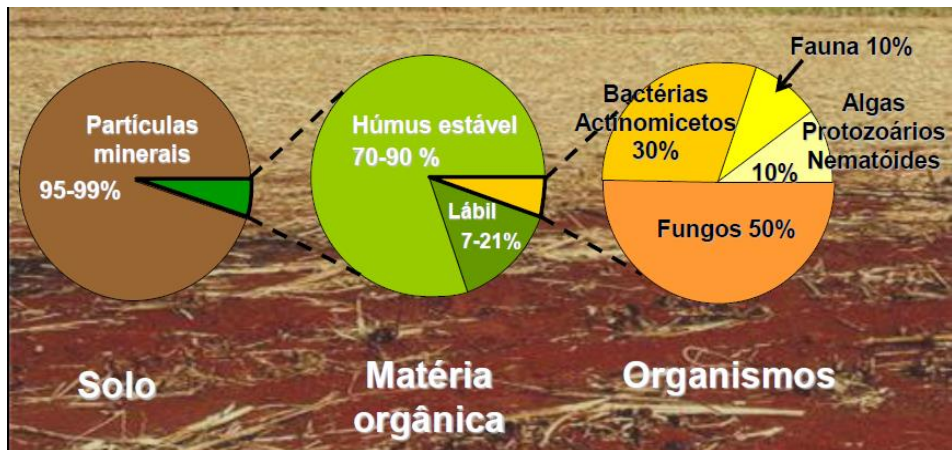


Figura 2. Constituição do solo (Fonte:

http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSN_5897-4-Organismos%20solo.pdf)

3.3. Microbiologia do solo

A atividade metabólica do solo é fortemente influenciada pela presença de raízes e materiais orgânicos em decomposição. Na rizosfera, observa-se uma intensa atividade microbiana, em razão da presença de exsudatos e secreções radiculares que representam as maiores fontes de carbono prontamente disponíveis para os microrganismos. Fora da zona de influência das raízes, o solo pode ser considerado oligotrófico ou relativamente pobre em fontes de carbono disponíveis (ZILLI *et al.*, 2003).

A presença de microrganismos está associada à qualidade ambiental, tanto pelo seu papel fundamental na manutenção dos ecossistemas, como pela sua sensibilidade a perturbações no ambiente em que vivem, sendo de grande interesse agrônomo, principalmente em sistemas de produção de base ecológica. Também está diretamente envolvida nos ciclos dos nutrientes no solo e, aliada à quantificação de bactérias e fungos totais. A avaliação de determinados grupos microbianos dá indicação de como os processos bioquímicos estão ocorrendo (SILVEIRA *et al.*, 2004).

Segundo BROOKES (1995), a contagem de microrganismos no solo, apesar de ser vista com ressalvas, ajuda a entender os processos que nele ocorrem e pode servir como indicador do impacto de diferentes atividades antrópicas (BROOKES, 1995 apud LOSEKANN, 2009; SILVA, 2012).

A degradação da matéria orgânica é uma propriedade de todos os microrganismos heterotróficos e seu nível é comumente utilizado para indicar a

atividade microbiana do solo (SILVEIRA *et al.*, 2004). A atividade microbiana é utilizada como uma maneira de melhor entender os processos de mineralização e visualizar mais profundamente a intensidade dos fluxos de energia no solo. A respiração microbiana apresenta grande potencial de utilização como um indicador da qualidade de solos em áreas degradadas, relacionando-se com a perda de carbono orgânico do sistema solo-planta para a atmosfera, reciclagem de nutrientes, resposta a diferentes estratégias de manejo do solo (PARKIN *et al.*, 1996 apud SILVEIRA *et al.*, 2006).

Os microrganismos decompositores precisam de muita energia e, exceto em casos dos anaeróbios e quimiotróficos, as reações requerem consumo de O₂ e a liberação de CO₂. As taxas do primeiro aumentam e a evolução do segundo tem sido mais ou menos igualada com as taxas de decomposição da matéria orgânica e pode muitas vezes ser utilizada nos estudos deste processo. A evolução de CO₂ é complicada pela solubilidade em soluções, além do que essas medidas representam a respiração total da comunidade, não distinguindo a contribuição individual de plantas ou dos microrganismos (TAUK, 1990).

A utilização de medidas microbiológicas para indicar a qualidade do solo vem sendo pesquisada porque os microrganismos mantêm uma íntima relação com as propriedades químicas e físicas do solo e também porque são responsáveis por inúmeros processos biológicos e bioquímicos, sendo, por isso, sensíveis às alterações de origens naturais e antropogênicas que ocorrem no solo (SUSZEK *et al.*, 2012). Entretanto, apesar dessa característica dos microrganismos, há vários critérios básicos para que um parâmetro microbiano possa ser considerado como indicador ideal para avaliar as alterações resultantes do manejo dado ao solo (OBBOARD, 2001).

De acordo com (Microbiota do Solo e Qualidade Ambiental, 2007), atividade da microbiota do solo é largamente responsável pelas transformações de nutrientes nos solos e por um grande número de propriedades fundamentais como fertilidade e estrutura (SILVEIRA & FREITAS, 2007). Mudanças na atividade desses microrganismos podem ser um indicativo de, ou ser extremamente sensível a, mudanças na qualidade do solo (ZILLI *et al.*, 2003). Deste modo, populações de microrganismos-chave do solo como os diazotróficos e fungos micorrízicos e, ou, processos bioquímicos mediados pela microbiota são bioindicadores sensíveis de mudanças na qualidade do solo e podem ser utilizados na predição de problemas ligados à degradação do solo e à redução da produtividade. A seleção de microrganismos ou grupos de microrganismos para utilizar como bioindicadores deve ser criteriosa, respeitar os recursos disponíveis e

os objetivos específicos do programa de recuperação do solo degradado. Porém, estes indicadores da qualidade do solo devem ser utilizados em conjunto com outros atributos físicos e químicos, já que a funcionalidade e sustentabilidade dos diversos sistemas são governadas pela interação destes atributos (MELLONI, 2007).

3.3.1. Bioatividade do Solo

O solo é um ambiente heterogêneo, composto pelas fases sólida, líquida e gasosa, formado por partes orgânicas e inorgânicas e habitado por muitas espécies de organismos, formando o ecossistema edáfico. Os microrganismos que compõem a microbiota presente no solo são representados por bactérias, incluindo os actinomicetos, os fungos, algas e protozoários, que desempenham papel importante na constituição, estrutura e qualidade do solo porque são responsáveis por várias reações bioquímicas que ali ocorrem (ALEXANDER, 1977 apud STEFANI JUNIOR, 2009).

A microbiota do solo desempenha papel fundamental nos ciclos biogeoquímicos e na estabilização da estrutura do solo. A atividade microbiana dos solos promove reações biológicas, as quais sofisticam o nível de fertilidade desses solos, devido à disponibilidade de nutrientes importantíssimos e fundamentais para as plantas. Como parte dessas reações biológicas a mineralização da matéria orgânica é realizada por grande parte da comunidade microbiana e envolve uma vasta gama de processos metabólicos (SCHUSTER & SCHRÖDER, 1990; NANNIPIERI *et al.*, 2002 apud STEFANI JUNIOR, 2009).

Os processos enzimáticos dos microrganismos são importantes não só para a decomposição da matéria orgânica, como também para a ciclagem de compostos orgânicos aplicados nas camadas superficiais ou que caem sobre elas. Paralelamente, as características físico-químicas do solo e o cultivo agrícola influenciam diretamente nas condições do próprio solo, na manutenção da taxa de crescimento de diferentes espécies de microrganismos e em seus processos metabólicos (SCHINNER *et al.*, 1996 apud STEFANI JUNIOR, 2009).

Do ponto de vista da manutenção das condições ambientais as operações de cultivo agrícola, incluindo a aplicação de agrotóxicos, deveriam atuar apenas nos organismos-alvo sem afetar os demais seres presentes no ambiente. Após o efeito sobre estes organismos-alvo, os agrotóxicos deveriam idealmente passar por processos de

degradação e serem dissipados do meio; mas, nem sempre é isso que ocorre (ANDRÉA,1992).

No solo, os microrganismos podem ter a sua atividade metabólica inibida pela presença de agrotóxicos e seus resíduos; ou estimulada, quando esses compostos servem de fonte de carbono, nitrogênio, etc. para seus processos metabólicos. Conforme a profundidade da interferência, o solo é capaz de manter seus processos biológicos em equilíbrio mesmo sob influência de algumas variações físicas e bioquímicas, como por exemplo, as alterações climáticas, a adição de matéria orgânica e até aplicação de agrotóxicos. Isso pode ocorrer devido a um efeito tamponante ou de resiliência, que é a capacidade concreta do solo de retornar ao estado anterior após superar uma situação crítica (SCHUSTER & SCHRÖDER, 1990; BENITEZ *et al.*, 2004 apud STEFANI JUNIOR, 2009).

A capacidade de resiliência do solo é decorrente da diversidade microbiana e seus constantes processos biológicos e ecológicos (ZILLI *et al.*, 2003; BENITEZ *et al.*, 2004). Porém, a redução na diversidade microbiana pode ocasionar a perda da capacidade de resiliência e, conseqüentemente, a redução das características que são indispensáveis para manutenção do equilíbrio ecológico e do potencial produtivo do solo. A Figura 3 apresenta os diferentes tipos dos organismos presentes no solo.

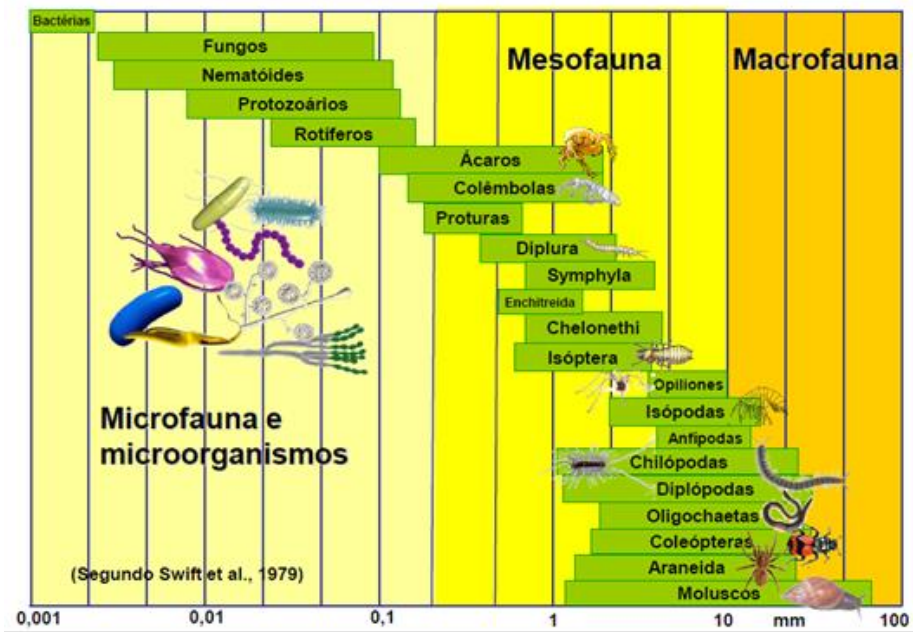


Figura 3. Ordem de tamanho dos organismos presentes no solo (Fonte: http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSN_5897-4-Organismos%20solo.pdf)

A atividade microbiana do solo pode ser estimada observando-se as reações bioquímicas (DILLY, 2008 apud STEFANI JUNIOR, 2009). O conhecimento das atividades enzimáticas do solo, juntamente com outros processos, como a respiração, têm contribuído para análise e avaliação dos efeitos dos agrotóxicos e práticas agrícolas sobre a microbiota edáfica. Portanto, alterações na atividade enzimática e na respiração microbiana do solo podem ocorrer como resposta à presença de agrotóxicos (STEFANI JUNIOR, 2009; MARTINS *et al.*, 2012).

Schinner *et al.* (1996) descrevem vários métodos para avaliar a qualidade do ambiente edáfico por meio de determinação da atividade de enzimas como, desidrogenase, arilsulfatase, nitrato redutase e arginina desaminase, entre outras.

A atividade enzimática e sua determinação descrevem a relação existente entre as enzimas do solo e as condições ambientais que afetam suas atividades; ademais, são importantes em termos de conhecimento sobre o funcionamento do ecossistema edáfico. Assim, a mensuração da atividade enzimática pode ser utilizada como bioindicador das mudanças que ocorrem no solo. Numerosos estudos têm sido conduzidos para determinar alterações na atividade enzimática do solo causada por chuvas ácidas, metais pesados, fertilizantes, antibióticos, resíduos industriais e agrotóxicos (REICHERT *et al.*, 2009; STEFANI JUNIOR, 2009).

As diferentes enzimas têm especificidade de substrato, como por exemplo a arilsulfatase que está envolvida no metabolismo do enxofre e catalisa a hidrólise de ésteres sulfatos que compõem uma das formas orgânicas do enxofre, sendo responsável pela ciclagem do enxofre por meio da mineralização, liberando sulfato, que é a forma em que o enxofre é assimilado pelas plantas (SCHINNER *et al.*, 1996 apud PERES, 2000). Já a arginina desaminase tem participação na liberação da amônia a partir de catabolismo da matéria orgânica do solo (ALEF & NANNIPIERI, 1998 apud PERES, 2000; STEFANI JUNIOR, 2009). As enzimas nitrato redutases catalisam a redução do NO_2 (forma não assimilável pelas plantas) disponibilizando o nitrogênio como NH_3 (ALEF & NANNIPIERI, 1998 apud PERES, 2000).

3.3.1.1. Quantificação da bioatividade do solo

Variações no número de indivíduos ou na dinâmica bioquímica natural da comunidade de microrganismos do solo, ocorridas em consequência de ação antropogênica ou de variações sazonais naturais, podem ser medidas a partir da medida

de biomassa microbiana e por variações de diferentes processos enzimáticos que podem servir como bioindicadores (ANDRÉA & HOLLWEG, 2004).

O isolamento de linhagens de organismos envolvidos nos processos de interesse de cada solo pode não representar uma situação generalizada, pois de modo geral, são isolados apenas de somente 1 a 3 % dos microrganismos do solo e as populações variam naturalmente de acordo com as características pedogênicas e variações climáticas locais (ANDRÉA & HOLLWEG, 2004).

Para verificar a relação entre o sistema de produção e o meio ambiente podem ser adotados diversos critérios. Dentre eles, os indicadores biológicos, que são considerados como mais sensíveis à mudança ambiental são os indicadores biológicos (ARAÚJO & MONTEIRO, 2007), dos quais, os mais indicados para monitorar possíveis mudanças no solo são: a biomassa e a atividade microbiana (SPARLING & WEST, 1988, ARAÚJO & MONTEIRO, 2007; GLAESER *et al.*, 2010;).

Vários estudos já foram realizados utilizando essas medidas como bioindicadores (ZILLI *et al.*, 2003; PEÑA *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2013) para se avaliar o efeito de agrotóxicos como interferentes no ambiente edáfico (SPADOTTO *et al.*, 2004).

Segundo Araújo & Monteiro (2007), o monitoramento da matéria orgânica do solo (MOS) constitui um indicador importante da qualidade do sistema, tendo a mesma relação com a fertilidade, estrutura e estabilidade do solo.

A biomassa microbiana é responsável pela decomposição e mineralização de resíduos vegetais e orgânicos, e utiliza esses materiais como fonte de energia e nutrientes para sua manutenção e multiplicação (GAMA-RODRIGUES & GAMA-RODRIGUES, 2008). A sua quantificação permite avaliar alterações na quantidade de matéria orgânica causadas pelo sistema de cultivo (MERCANTE *et al.*, 2008), o que pode determinar possíveis mudanças na ciclagem de nutrientes e produtividade do sistema (TÓTOLA & CHAER, 2002).

A atividade da microbiota do solo pode ser avaliada de diversas formas, como pela medição da sua biomassa, da atividade de certas enzimas no solo, da respiração basal (TÓTOLA & CHAER, 2002), entre outras. Assim como outros processos metabólicos, a respiração é dependente do estado fisiológico da célula microbiana e é influenciada por vários fatores do solo, como: a umidade, a temperatura, a estrutura, a disponibilidade de nutrientes, a textura, a relação Carbono/Nitrogênio, a presença de resíduos orgânicos, entre outros. Altas taxas de respiração podem indicar tanto um

distúrbio ecológico quanto um alto nível de produtividade do ecossistema (ISLAM & WEIL, 2000). Anderson & Domsch (1993) propuseram o quociente metabólico (qCO_2), definido pela razão entre a respiração basal por unidade de biomassa microbiana do solo e por unidade de tempo, como índice que permite a identificação de solos contendo biomassa mais eficiente na utilização de C e energia, os quais refletem ambientes com menor grau de distúrbio ou estresse (CHAER & TÓTOLA, 2007). Valores mais elevados de qCO_2 , normalmente, são associados com ecossistemas jovens, submetidos a alguma condição de estresse, enquanto menores valores, normalmente, são associados com ecossistemas maduros e estáveis (ANDERSON & DOMSCH, 1993).

Dentre os indicadores do solo relacionados com a matéria orgânica, ciclagem de nutrientes e fluxo de energia, e que são capazes de representar a população microbiana, está o carbono da biomassa microbiana (C_{mic}). Carbono da biomassa microbiana (C_{mic}) é definido como a parte viva da matéria orgânica do solo excluindo-se raízes de plantas e animais do solo maiores do que $5 \times 10^3 \mu m^3$, contendo em média de 2 a 5% de C total no solo. Funcionalmente, a biomassa atua como um reservatório de nutrientes, imobilizando-os temporariamente e reduzindo perdas por lixiviação, o que possibilita seu uso posterior pelas plantas (GIÁCOMO *et al.*, 2005).

O maior conteúdo de biomassa microbiana encontra-se positivamente relacionada com a população fúngica e actinomicetos. A matéria orgânica, o conteúdo de água e a fertilidade do solo são os parâmetros que mais parecem estimular a biomassa microbiana. Os maiores conteúdos de biomassa encontrados em campos nativos, quando comparados com solo descoberto, possivelmente estão relacionados com o maior conteúdo de água presente no solo. A água do solo é em grande parte, responsável pelo controle do ar e da temperatura do solo. Em solo compostado a umidade considerada ideal varia de 50 – 60% e níveis abaixo de 30% inibem a atividade microbiana e em meio muito úmido (acima de 65%) resulta em decomposição lenta e anaerobiose. A água é essencial para os microrganismos do solo, pois afeta o metabolismo intracelular, o movimento dos nutrientes, de produtos tóxicos e a aderência às partículas de argila (MANDIGAN *et al.*, 2004; GIÁCOMO *et al.*, 2005; FIALHO *et al.*, 2006).

A determinação da biomassa microbiana, por determinação do peso do C microbiano por unidade de peso do solo também tem sido utilizada como bioindicador e propriedade ecológica (ANDRÉA & HOLLWEG, 2004).

As Figuras 4 e 5 apresentam a relação entre a bioatividade do solo quantificada em relação concentração de Carbono de biomassa microbiana (Cmic) e a classe textural do solo.

Matéria orgânica intervalo mg g ⁻¹ solo	Biomassa Microbiana	
	média µg g ⁻¹ solo	intervalo µg g ⁻¹ solo
0 - 1.0	76	10 - 165
1.0 - 2.0	130	17 - 379
2.0 - 3.0	169	24 - 418
3.0 - 4.0	219	119 - 300
4.0 - 5.0	345	127 - 454
5.0 - 6.0	427	369 - 506
6.0+	613	421 - 805

Figura 4. Relação entre matéria orgânica e biomassa microbiana (Fonte: http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSN_5897-4-Organismos%20solo.pdf)

Classe textural	% Matéria orgânica (média)	Biomassa microbiana µg g ⁻¹ solo
Arenoso	2,0	55
Areia siltosa	1,5	106
Silte arenoso	1,6	137
Silte argiloso	3,2	292
Argiloso	4,5	358

Figura 5. Relação tipo de solo e biomassa microbiana (Fonte: http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSN_5897-4-Organismos%20solo.pdf)

3.4. Características geográficas, climáticas e do solo do município de Seropédica

Estudos realizados por Giácomo *et al.* (2005) e Costa *et al.* (2013), dentro dos limites territoriais do município de Seropédica, RJ, no triângulo formado pela interseção das rodovias Presidente Dutra (BR-116) e antiga Rio-São Paulo (BR-465), encerrando área compreendida pelas coordenadas 22°44'29"S e 43°42'18"W, observou que o clima da região é classificado como "Aw de Köppen", o que indica clima tropical com estação

seca no inverno, com chuvas concentradas no período de novembro a março, sendo verificada deficiência hídrica de julho a agosto, com precipitação média anual de 1.213 mm e temperatura média anual de 25,05 °C (média máxima é de 29,5°C, sendo a mínima de 20,6°C).

A área do município de Seropédica insere-se no domínio dos Planossolos, que compreende solos com marcante mudança textural do horizonte A para o B. Este tipo de solo é pouco utilizado para agricultura, tendo em vista a drenagem imperfeita (decorrente da situação topográfica) e a acumulação de sais, sendo mais indicado para pastagens.

No Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) os Planossolos são subdivididos no nível de subordem em Nátricos, quando possuem elevado teor de sódio trocável, ou Háplicos quando não preenchem o requisito anterior. Estes solos são caracterizados especialmente por apresentar um horizonte B plânico (tipo de B textural com ou sem sódio, estrutura prismática ou colunar), imperfeitamente a mal drenados, com horizonte superficial ou subsuperficial eluvial de textura mais leve e com contraste abrupto com o horizonte B subjacente, e é responsável pela formação de lençol de água suspenso durante certo período, que com a ação de processos climáticos gera ciclos de umedecimento e secagem (FERREIRA, 2011; SANTOS, 2012).

A Figura 6 apresenta um solo classificado como Planossolo Háplico, dominante em quase todo o município (COSTA *et al.*, 2013).



Figura 6. Foto do tipo de solo Planossolo Háplico Distrófico Arênico (Fonte: SANTOS, 2012).

3.5. Degradação de polímeros

A degradação pode ser definida como qualquer reação química que muda a qualidade de interesse de um material, seja ele um metal, um polímero, um composto metálico ou composto polimérico, por exemplo. Tal qualidade pode ser entendida como uma característica usual de um determinado material. No caso de artefatos poliméricos podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza e etc (DE PAOLI, 2008).

Degradação é o conjunto de reações que envolvem alterações químicas das cadeias, principalmente a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero, com formação de outras cadeias, e conseqüente mudança da estrutura química e redução da massa molar. Normalmente implica em mudanças das propriedades físico-químicas. Portanto, a degradação ou modificação das propriedades de um polímero é fruto de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares, como: (AGNELLI & CHINELATTO, 1992; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; CANEVAROLO, 2007; DE PAOLI, 2008; YOUSIF & HADDAD, 2013):

1 - *Degradação térmica* - Todos os polímeros podem ser degradados por influência do calor, seja no processamento ou quando são aplicados. Este tipo de degradação pode acontecer na ausência de ar, mas o processo é bastante acelerado na presença de oxigênio. A degradação térmica é a causa mais comum da degradação de polímeros;

2 - *Degradação foto oxidativa* - As ligações químicas dos polímeros são quebradas por radiações ultravioleta (UV) de maior energia. Essas radiações UV vão causar então a foto degradação dos polímeros;

3 - *Degradação hidrolítica* - Polímeros que contêm grupos funcionais podem ser sensíveis aos efeitos da água, principalmente aqueles que têm tendência a absorvê-la. Esses polímeros degradam-se sob a ação da umidade, sendo os principais produtos de degradação ácidos, ésteres e glicóis;

4 - *Degradação mecânica* - Este tipo de degradação ocorre quando se aplica ao polímero uma força que poderá originar uma quebra física do material. Se os polímeros forem sujeitos a cortes devido ao seu processamento numa extrusora, podem ser formados radicais livres que vão acelerar a degradação e a cadeia linear do polímero pode ser quebrada. Esse processo vai contribuir para a perda de propriedades do polímero, em especial se for combinado com a ação do calor e do oxigênio;

5 - *Degradação química* - Neste processo, líquidos corrosivos ou gases (ex: ozônio), atacam as estruturas poliméricas, causando quebra das suas cadeias ou oxidando os seus grupos funcionais;

6 - *Degradação induzida por radiações* - Quando os polímeros são expostos à luz solar ou a radiações de elevada energia, o próprio polímero, ou impurezas que este contém, vão absorver essas radiações, resultando na perda de propriedades do material polimérico. No caso de absorção de radiações de elevada energia, tais como raios gama, as cadeias poliméricas vão quebrar mais rapidamente;

7 - *Degradação devida a intemperismo* - Todos os plásticos se degradam devido à longa exposição aos efeitos do clima. Este tipo de degradação engloba os efeitos de vários tipos de degradações acima referidos. Além desses fatores, são atribuídos fatores climáticos externos, como chuva, vento, composição da atmosfera e a ocorrência de choques térmicos, os quais possuem um papel significativo nos processos de degradação;

8 - *Degradação durante o armazenamento* - A falta de cuidado e o mau manuseamento durante o armazenamento dos polímeros pode vir a causar efeitos negativos na futura performance do material;

9 - *Biodegradação (degradação biológica)* - Esta degradação é específica de polímeros que contêm grupos funcionais susceptíveis de serem atacados por enzimas e microrganismos como bactérias e fungos. Um exemplo deste tipo de degradação consiste na alteração de polímeros sintéticos em contato com ambientes fisiológicos, em aplicações clínicas.

A estrutura química do polímero e a presença de defeitos na cadeia ou na sua extremidade são fatores fundamentais para os tipos de reações de degradação e das condições nas quais essas reações se iniciarão. Portanto, a degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e da sua utilização (DE PAOLI, 2008).

3.5.1. Processo de biodeterioração e biodegradação

3.5.1.1. Biodeterioração

A biodeterioração pode ser definida como qualquer alteração indesejável nas propriedades de um material causada pela atividade vital de um organismo. Trata-se de um processo interfacial, em que os microrganismos, aliados a fatores físicos (como ventos e chuvas) e químicos (como a poluição atmosférica), atacam e colonizam superfícies poliméricas sob a forma de biofilmes constituídos de uma mistura de microrganismos, água, polissacarídeos e proteínas, que em contato com o polímero sintético causam modificações morfológicas e estruturais no material, como: 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 enzima; acúmulo de água e penetração na matriz com filamentos microbianos, causando intumescimento e aumento de condutividade e excreção de pigmentos microbianos lipofílicos que colorem o polímero (LOPES *et al.*, 2003; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

A biodeterioração é um processo muito complexo que 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 consequente oxidação. Se o polímero não apresentar grupos funcionais, como os

ésteres, pode haver deterioração, mas não chegando a 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 (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

3.5.1.2. Biodegradação

De acordo com Brito *et al.*(2011) a biodegradação de um determinado material acontece a partir do momento em que ele é usado como nutriente por um determinado conjunto de microrganismos (bactérias, fungos, actinomicetos) que existem no ambiente onde o mesmo vai ser degradado. Para que essa colônia de microrganismos se desenvolva, usando o material como nutriente, é necessário que sejam produzidas enzimas adequadas para quebrar alguma das ligações químicas existentes na cadeia principal do polímero. Além disso, é fundamental ter condições ambientais favoráveis, como temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio. A velocidade de crescimento de microrganismos vai determinar a velocidade com a qual o material está sendo consumido. O tempo em que ocorre a biodegradação do material polimérico é uma das variáveis mais importantes a ser considerada. De um modo geral é definida na ordem de semanas ou meses.

De acordo com Huang (1985) a biodegradação ocorre de maneira seletiva, com as regiões amorfas sendo degradadas inicialmente, quando comparadas às regiões cristalinas. O mecanismo de degradação dos polímeros biodegradáveis envolve basicamente duas etapas principais: a degradação primária, constituída por catálise enzimática, oxidação e força física; e a degradação secundária, exercida pelo ataque enzimático dos microrganismos. Na biodegradação, além dos elementos vivos, é necessário levar em consideração o biótopo do conjunto (orgânico, mineral e climático) necessário para que o processo ocorra. Biótopo é o meio complexo onde ocorrem as reações, e devem ser considerados todos os parâmetros físicos como temperatura, pressão, ação mecânica dos ventos, chuva e neve, alagamentos, ação da luz; a composição química da água, do ar e do solo, além de parâmetros biológicos como a ação dos animais, vegetais e microrganismos (HUANG, 1985; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

Para que a biodegradação ocorra é necessário que o polímero esteja em contato com um ambiente favorável ao ataque microbiano, ou seja, um ambiente

microbiologicamente ativo. A biodegradação não é, portanto, resultado de uma simples ação de microrganismos, porque as condições nas quais os microrganismos atuam estão relacionadas com todas as características do meio (HUANG, 1985; FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

A biodegradação é profundamente afetada pela composição química do polímero, por sua morfologia, pelas condições do meio, pela presença de aditivos na sua formulação e outros fatores favoráveis e desfavoráveis à decomposição. A reação de catálise enzimática ocorre em meio aquoso e o caráter hidrofílico-hidrofóbico afeta grandemente a biodegradação do material polimérico. Os plásticos com estruturas somente hidrofílicas ou hidrofóbicas são menos biodegradáveis do que plásticos que possuem estruturas tanto hidrofílicas, quanto hidrofóbicas, em suas cadeias moleculares (HUANG, 1985).

O processo de biodegradação de polímeros ocorre, basicamente, por dois mecanismos distintos dependendo da natureza do polímero e do meio: hidrólise biológica e oxidação biológica, levando à despolimerização do polímero e a mineralização (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006; MARTINS, 2011).

Hidrólise biológica - É a hidrólise catalisada por enzimas hidrolases. Certas enzimas proteolíticas, as proteases, catalisam a hidrólise de ligações peptídicas e outras catalisam a hidrólise de ligações éster. Este mecanismo é seguido pela oxidação biológica das cadeias poliméricas e quebra das mesmas, gerando cadeias menores e a bioassimilação destas pelos microrganismos. Este processo ocorre em polímeros contendo heterocadeias, tais como celulose, amido e poliésteres alifáticos. Os grupos ésteres destes polímeros são facilmente hidrolisáveis, pela ação enzimática das esterases de fungos.

Oxidação biológica - É a reação de oxidação, na presença de oxigênio, com introdução de grupos peróxidos nas cadeias carbônicas, por ação das monooxigenases e dioxigenases, com quebra das cadeias, seguida pela bioassimilação de produtos de baixa massa molar, como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas. Este mecanismo se aplica essencialmente a polímeros apenas de cadeias carbônicas. A 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.

A Figura 7 apresenta um diagrama esquemático da biodegradação polimérica sob condições aeróbias e anaeróbias (BARDI & ROSA, 2007).

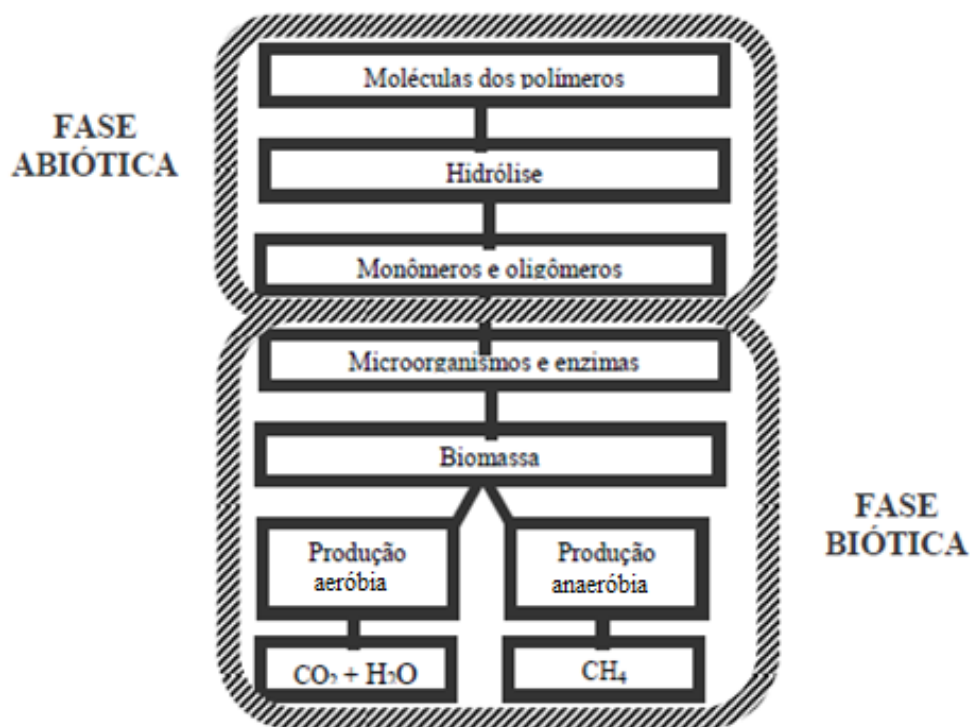


Figura 7. Esquema da genérico da biodegradação de polímeros (BARDI & ROSA, 2007)

3.5.2. Degradação de polímeros sintéticos e biodegradáveis

Muitos polímeros sintéticos, resistentes à degradação química e física, são produzidos e utilizados no cotidiano. Esses materiais apresentam problemas de descarte quando cessa a sua utilidade. Um método alternativo de sua eliminação quanto ao descarte em aterros sanitários é o processo de biodegradação, especialmente pela concepção dos chamados polímeros biodegradáveis. Quantidades crescentes de polímeros sintéticos produzidos têm sido substituídos por polímeros biodegradáveis (LEJA & LEWANDOWICZ, 2010).

Os materiais poliméricos podem sofrer algum tipo de degradação quando são expostos aos elementos indispensáveis para o processo de biodegradação, como: organismos, fatores ambientais e substrato. A ação destes agentes pode resultar em uma alteração da composição química dos polímeros e também na diminuição da sua massa molar (DE PAOLI, 2008; BIANCHINI JUNIOR, 2011; MARTINS, 2011).

Os organismos representam a base para o processo de biodegradação. A existência de microrganismos, com ações metabólicas apropriadas para síntese de

enzimas específicas, consegue dar início ao processo de despolimerização e mineralização dos monômeros e oligômeros formados por este processo.

Alguns fatores são indispensáveis ao processo de biodegradação. Estes incluem temperatura, sais e umidade, sendo que a umidade é de fundamental importância para esse processo;

A estrutura do polímero (substrato) influencia no processo de biodegradação. Este fator estrutural inclui os tipos de ligação química, o nível de ramificação, o grau de polimerização, o nível de hidrofobicidade, estereoquímica do material polimérico, a distribuição da massa molar, a cristalinidade e outros aspectos morfológicos dos polímeros.

O processo de despolimerização ocorre por meio da quebra das ligações poliméricas por clivagem, como consequência ocorre a fragmentação do material. Durante esta fase há um aumento da área de contato entre o polímero e os microrganismos, e em seguida inicia-se a decomposição das macromoléculas em cadeias menores. Esta etapa ocorre na superfície da amostra em razão do tamanho da cadeia polimérica e sua natureza insolúvel. Enzimas extracelulares são responsáveis pela clivagem das cadeias poliméricas. Essas enzimas podem ser endoenzimas (responsáveis pela clivagem aleatória das ligações internas da cadeia do polímero) ou exoenzimas (responsáveis pela clivagem sequencial nas unidades monoméricas terminais da cadeia principal). A segunda etapa, a mineralização, ocorre quando os fragmentos oligoméricos são suficientemente pequenos para serem transportados para o interior dos organismos onde eles são transformados em biomassa e, então, mineralizados. Com base nesse processo de mineralização, são produzidos gases (CO_2 , CH_4 , N_2 e H_2), água, sais minerais e novas biomassas (MARTINS, 2011). A Figura 8 apresenta as reações ocorridas durante o processo de biodegradação em condições aeróbias e anaeróbias.

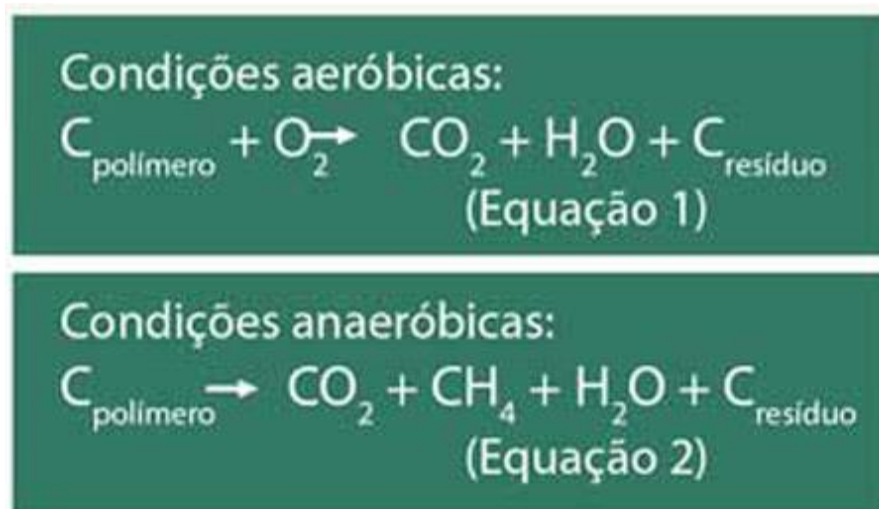


Figura 8. Reações químicas de degradação aeróbica e anaeróbica de polímeros (MARTINS, 2011; KURUSU, 2011)

Uma das disposições finais mais adequadas para os plásticos biodegradáveis é a sua utilização em usinas de compostagem. A compostagem é um processo biológico de decomposição da matéria orgânica contida em restos de origem animal ou vegetal. Este processo envolve transformações extremamente complexas de natureza bioquímica, promovidas por milhões de microrganismos do solo que têm na matéria orgânica in natura sua fonte de energia, nutrientes minerais e carbono. O produto final resultante do processo de compostagem, composto ou húmus, pode ser considerado como um enriquecedor do solo (MARTINS, 2011).

Dentre os benefícios proporcionados pela existência da cobertura morta no solo, destacam-se:

- Estímulo ao desenvolvimento das raízes das plantas, que se tornam mais capazes de absorver água e nutrientes do solo;
- Aumento da capacidade de infiltração de água, reduzindo a erosão;
- Manutenção da temperatura e dos níveis de acidez do solo (pH) estáveis;
- Impede a germinação de sementes de plantas invasoras (daninhas);
- Ativação da vida do solo, favorecendo a reprodução de microrganismos benéficos às culturas agrícolas.

Contudo, para que os polímeros possam ser transformados em produtos industriais úteis, concebidos para desempenhar funções específicas, a grande maioria tem de ser aditivada. Entre os aditivos estão os antioxidantes, por exemplo, que

previnem a degradação termo e foto oxidativa e tornam os seus resíduos menos degradáveis (DE PAOLI, 2008; BIANCHINI JUNIOR, 2011).

Por isso, há um esforço de investigação a nível mundial para o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis como uma opção de gestão de resíduos para os polímeros, no ambiente. Biodegradação (isto é, degradação biótica) é uma degradação química de materiais (isto é, polímeros) provocada pela ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas. A definição mais comum de um polímero biodegradável é "um polímero degradável em que o mecanismo de degradação primária é através da ação do metabolismo por microrganismos". A biodegradação é considerada um tipo de degradação envolvendo atividade biológica e é esperada para ser o principal mecanismo de perda de massa para a maioria das substâncias químicas liberadas no meio ambiente. Este processo refere-se à degradação e assimilação de polímeros por microrganismos vivos para produzir produtos de degradação. Polímeros naturais (como exemplo, proteínas, polissacárideos, ácidos nucleicos) são degradados nos sistemas biológicos, por oxidação e hidrólise. Materiais biodegradáveis degradam em biomassa, carvão e dióxido de carbono e metano. No caso de polímeros sintéticos, a utilização da sua cadeia carbônica como um carbono microbiano, é a fonte necessária (LEJA & LEWANDOWICZ, 2010).

De acordo com Caneverolo, 2006, qualquer alteração das propriedades iniciais de um polímero pode ser designada como degradação. No entanto, a maioria dos polímeros sintéticos demoram centenas de anos para se degradar e, conseqüentemente, contribuirão para o aumento da produção de resíduos sólidos e para o incremento da poluição. Os polímeros sintéticos geralmente são obtidos por reações de poliadição e policondensação.

A produção de polímeros mais estáveis e mais resistentes à degradação depende da função para que os mesmos são criados e, se existe ou não uma possibilidade efetiva de reutilização desses materiais sem perda de suas capacidades, nem riscos para os consumidores (DE PAOLI, 2008).

Para a produção de polímeros menos estáveis necessita-se fazer uma gestão integrada de processos de desenvolvimento de plásticos que se degradam mais rapidamente. Como a grande maioria destes materiais são expostos à radiação solar durante o seu uso, a produção de materiais degradáveis deve centrar-se em plásticos com um tempo de validade menor, ou seja, utilizar plásticos mais biodegradáveis. A degradação de polímeros sintéticos com maior degradabilidade pode ser causada por um

processo aeróbio, pois necessita da presença de oxigênio molecular para a sua realização e pela ação de microrganismos e fungos existentes na natureza (DE PAOLI, 2008).

MATSUI, 2007, classifica os polímeros quanto aos mecanismos e características de degradação em dois diferentes tipos: biodegradáveis e bioabsorvíveis. A biodegradação inclui alterações nas propriedades superficiais ou perda de resistência mecânica, assimilação por microrganismos, degradação por enzimas, ruptura de ligações de cadeia, redução da massa molar média do polímero, ou extração de material de baixa massa molar, conduzindo a defeitos superficiais. Para que seja efetivamente biodegradável, o processo deverá ser conduzido, pelo menos, por um sistema biológico.

Ainda de acordo com MATSUI, 2007, estes polímeros naturais são degradados na natureza por fungos, que podem secretar enzimas, que catalisam reações de oxidação da celulose e do amido. As bactérias podem secretar endo e exoenzimas para degradar este tipo de macromolécula. Além disso, uma mistura de fungos e bactérias pode agir cooperativamente, isto é, microrganismos específicos degradam celulose à glicose que, por sua vez, chega aos produtos finais da degradação CO_2 e água.

Existem alguns polímeros naturais que são intrinsecamente biodegradáveis e outros que levam séculos para biodegradar, há também os polímeros sintéticos biodegradáveis, os polímeros que são formulados com catalisadores, aditivos ou cargas biodegradáveis e os polímeros bio-absorvíveis.

A madeira é um exemplo de um produto natural e é biodegradável. Ela é composta de celulose e lignina. Para que a madeira seja biodegradada é necessário que seja exposta a microrganismos que produzam as enzimas celulase e lignase e, fundamentalmente, às condições ambientais para que os mesmos proliferem. Apesar de sua biodegradabilidade, é possível encontrar objetos de madeira com séculos de existência. Outro exemplo de material biodegradável é o papel. Para ser biodegradado ele tem que estar em contato com microrganismos que produzam celulase e simultaneamente em um ambiente propício para proliferação dos mesmos (DE PAOLI, 2008).

Na classe dos polímeros biodegradáveis ainda se pode acrescentar os polímeros hidrobiodegradáveis. Nesse caso ocorre a reação com a água e a macromolécula se hidrolisa em fragmentos menores que podem ser usados como nutrientes pelos microrganismos. Esses polímeros são baseados em macromoléculas de ocorrência natural e que são quimicamente modificadas, como o amido, por exemplo. O seu uso é

restrito a situações onde não há contato com água. Para que um polímero sintético seja biodegradável é necessário que ele preencha exatamente o mesmo requisito, ou seja possa ser usado como nutriente de microrganismos em condições nas quais os mesmos possam se proliferar (DE PAOLI, 2008).

Os polímeros formulados com aditivos ou cargas biodegradáveis diferem dos outros pelo fato da matriz polimérica não ser biodegradável. Assim, os aditivos ou cargas biodegradáveis dispersas em uma matriz bioestável não sofrerão biodegradação porque a matriz os protegerá do ataque pelos microrganismos. Assim, esses materiais só sofrerão biodegradação se forem submetidos a algum processo que exponha a sua parte biodegradável ao ambiente, como a moagem por exemplo. Mesmo assim, ainda terão que ser expostos às condições adequadas para que ocorra a biodegradação. Isso é válido por exemplo para termoplásticos carregados com farinha de madeira ou amido e para os termoplásticos ou termorrígidos reforçados com fibras vegetais. Um caso típico também é o poli(cloreto de vinila), PVC, plastificado com óleo vegetal epoxidado. O plastificante é biodegradável, enquanto a matriz termoplástica não é (DE PAOLI, 2008).

Existem ainda os chamados plásticos oxo-biodegradáveis. São compostos de termoplásticos baseados nas poliolefinas comerciais usuais (polietileno, polipropileno ou poliestireno) contendo aditivos à base de compostos de metais de transição (catalisadores) que aceleram a sua degradação em determinadas condições específicas de temperatura, umidade ou presença de luz. Os fragmentos moleculares menores poderão ser biodegradados se atingirem a faixa de massas molares adequadas para serem usados como nutrientes pelos microrganismos (DE PAOLI, 2008).

3.6. Blendas poliméricas biodegradáveis

3.6.1. 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, 2001; SANTOS, 2011).

Uma blenda é considerada totalmente miscível termodinamicamente quando apresenta apenas uma fase e a energia livre de Gibbs tem variação negativa, no processo de mistura ($\Delta G_{\text{mis}} < 0$) (PASSADOR *et al.*, 2006).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Equação 1})$$

Onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

A blenda polimérica será um sistema monofásico se os seus componentes forem miscíveis. A miscibilidade é definida como a capacidade de uma mistura formar uma única fase em certas faixas de temperatura, pressão e composição (DE PAOLI, 2008).

As blendas poliméricas apresentam características configuracionais ou constitucionais diferentes de seus componentes puros (MANO, 2001).

As Figuras 9 e 10 apresentam os esquemas representativos da morfologia de blendas poliméricas e da distribuição da fase dispersa em diferentes tipos (MUNARO, 2007; SILVA, 2013; PASSADOR *et al.*, 2006)

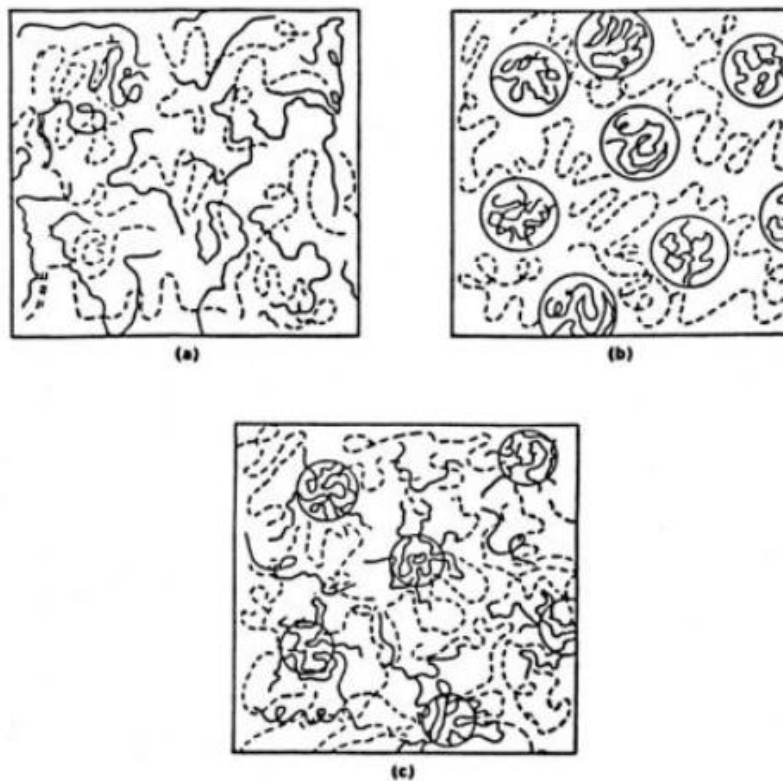


Figura 9. Representação esquemática da morfologia de blendas do polímero A (linha sólida) e polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível; c) blenda parcialmente miscível (MUNARO, 2007; SILVA, 2013)

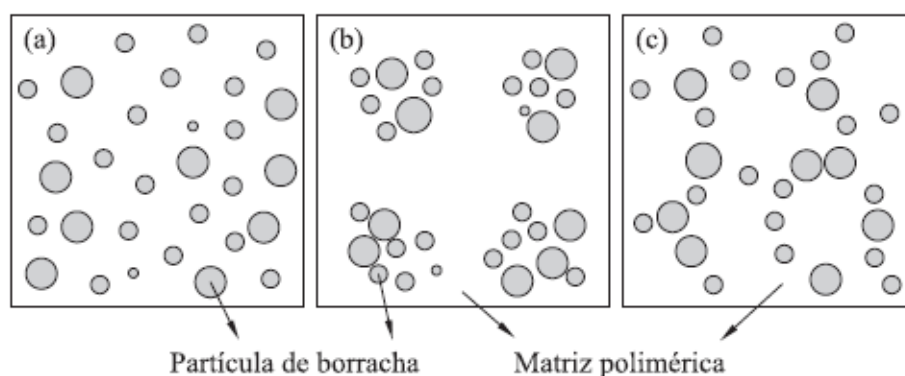


Figura 10. Esquema representativo de diferentes distribuições da fase dispersa na matriz polimérica: (a) bem distribuída, (b) aglomerada, (c) em pseudo *network* (PASSADOR *et al.*, 2006)

A mistura de dois ou mais polímeros tem como objetivo obter um novo material com propriedades diversas das que o originam. Quando a blenda polimérica não apresenta interação suficiente na interface que permita ao material se comportar de modo homogêneo em toda sua extensão, pode-se usar um agente compatibilizante para aumentar o grau de interação química entre os componentes. Os compatibilizantes podem ser moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que auxiliam na formação de uma interface entre os componentes da blenda (DE PAOLI, 2008).

A compatibilidade é uma variável importante entre os componentes da blenda polimérica. Uma blenda compatível exibe propriedades físicas de modo macroscopicamente uniforme em toda a sua extensão. Em termos práticos, o termo compatível é usado para designar uma blenda macroscopicamente homogênea, miscível ou não, que, após a mistura tenha atingido uma propriedade física desejável para uma determinada aplicação. Existem vários processos para se realizar uma mistura polimérica. Entre os principais estão a mistura de materiais poliméricos na forma fluida a quente, método amplamente utilizado na indústria, ou a dissolução dos componentes de uma blenda em um mesmo solvente que será evaporado posteriormente, técnica bastante usada em experimentos laboratoriais (DE PAOLI, 2008).

3.6.2. Blendas poliméricas biodegradáveis

A substituição de parte dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis constitui uma alternativa viável, uma vez que existe a possibilidade de misturar

polímeros de naturezas diferentes, na forma de blendas, garantindo a sua aplicabilidade e, com isso, melhorar a biodegradabilidade do material resultante (CASARIN *et al.*, 2013)

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)

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) e também melhorar a biodegradabilidade do material resultante.

Como exemplo de blendas biodegradáveis pode ser citado o estudo de biodegradação dos filmes das blendas dos dois polímeros biodegradáveis, poli (3-hidroxiбутirato) P(3HB) e poli (ϵ -caprolactona) (PCL), preparados por *casting* (evaporação de solvente em várias composições) e analisados em vários tempos de degradação, sob temperatura e umidade controladas. Os resultados mostraram que a cinética de biodegradação dos filmes em solo segue a seguinte ordem de composição em massa: P(3HB)/PCL: 80/20 > 50/50 > 100/0 > 20/80 > 0/100, indicando que as blendas com mais de 50% de P(3HB) degradam mais rápido do que o P(3HB) puro (VOGELSAGER JR *et al.*, 2004).

A biodegradação de blendas de poli(ϵ -caprolactona) (PCL) e acetato de celulose, desenvolvidas em diferentes composições mássicas, avaliada por Bardí & Rosa, 2007, através do envelhecimento das amostras em solo simulado, mostrou que quanto maior o teor de PCL presente, maior é a biodegradação das amostras, refletindo em todos os resultados analisados. Além disso, verificou-se que as formulações que apresentaram maior separação de fases foram as que sofreram maiores alterações morfológicas, indicando um favorecimento na ocorrência de absorção de água e na ação da hidrólise entre as cadeias.

Os filmes das blendas biodegradáveis de poli (álcool vinílico)/poli (cloreto de vinilo) (PVA/PVC) e de poli (álcool vinílico)/poli (caprolactona) (PVA/PCL)

preparados com dimetilformamida foram avaliados quanto a biodegradação em solo de jardim e em solo misturado com lixo por 120 dias a 28°C. Níveis significativos de biodegradação foram obtidos em tempos de incubação relativamente curto no solo. Os resultados indicaram que o PVA foi o filme mais biodegradável no solo e no solo com o lixo (CAMPOS *et al.*, 2011).

Silva *et al.*, 2012 realizaram um estudo à partir da produção de filmes poliméricos à base de polissacarídeo da goma de caju/poli(vinil álcool), os quais apresentaram uma média de solubilidade em água de 68% e uma perda de massa de 52%, depois de noventa dias expostos ao solo, além da presença das enzimas quitinolíticas resultarem na inibição eficaz do crescimento de fungos.

Sousa (2012), avaliou a produção e a aplicação de filmes biodegradáveis ativos de blendas de farinha de arroz, poli(adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), glicerol e sorbato de potássio, nas concentrações de 0%, 1%, 3% e 5%, como embalagem ativa na indústria de alimentos. Esses filmes foram avaliados quanto às propriedades físicas, químicas, propriedades mecânicas e de microestrutura. A farinha de arroz mostrou ser um excelente material para a formulação de filmes biodegradáveis. A adição de sorbato de potássio em pequenas proporções (1 a 5%) não alterou as propriedades mecânicas dos filmes. Somente concentrações iguais ou superiores a 3%, reduziram a opacidade, porém, elevaram a permeabilidade ao vapor de água. A multiplicação microbiana no alimento foi inferior para os filmes contendo ácido sórbico. O teor de umidade também diminuiu durante a armazenagem, para os filmes contendo sorbato de potássio, em que estes atuaram retendo a água dos produtos.

O trabalho realizado por Casarin *et al.*, 2013 apresenta os resultados do comportamento de blendas do polímero biodegradável PHB poli(hidroxibutirato) com os copoliésteres também biodegradáveis EastarBio® e Ecoflex®, na composição de 75% de PHB e 25% dos copoliésteres, em contato com solo composto simulado. Também avaliou a influência da adição de pó de serra ou farinha de madeira, na proporção de 70% da blenda e 30% de pó de serra (p.d.s.). A biodegradação foi avaliada para estas amostras após 30, 60 e 90 dias em contato com solo e os resultados de biodegradação mostraram que a blenda PHB/EstarBio® (75/25) + 30% p.d.s. apresentou maior redução de massa, a qual foi de 29% após 90 dias. Notou-se que a biodegradação se inicia na superfície do material e que 90 dias são insuficientes para observar alterações internas.

Também foram estudadas as propriedades e características de filmes de blendas de poli(hidroxibutirato) – PHB e do poli(ácido lático) – PLA e verificou-se que para viabilizar a produção industrial destes filmes, foi necessária a realização de modificações no processo de produção e/ou no preparo das misturas poliméricas através da aditivação, com o objetivo de reduzir a alta adesividade dos filmes durante o seu processamento (PACHEKOSKI *et al.*, 2014).

3.6.2.1. Blendas poliméricas biodegradáveis contendo amido

Entre os polímeros naturais, o amido tem sido considerado como um dos candidatos mais promissores para compor as blendas poliméricas, principalmente por sua disponibilidade, baixo preço e produção a partir de fontes renováveis. Quimicamente, o amido é composto de elementos de carbono, hidrogênio e oxigênio, a uma proporção de 6:10:5, conduzindo à fórmula molecular monomérica $C_6H_{10}O_5$. Este biopolímero constitui a mais importante reserva de nutrição de todos os vegetais superiores ocorrendo, principalmente, em sementes, tubérculos, rizomas e bulbos. No Brasil, as cinco principais espécies consideradas fontes de amido comercial são o milho, trigo, arroz, batata e mandioca (SOUSA, 2012).

Como exemplo de blendas poliméricas biodegradáveis contendo amido podem ser citados: o estudo de Rosa *et al.*, 2001 envolvendo misturas poliméricas de Policaprolactona (PCL), Polihidroxibutirato (PHB), contendo diferentes teores de amido e um copolímero (Poli(hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV)). As blendas com até 50% em massa de amido apresentaram resistência à tração 35% menor do que as blendas contendo PCL e 60% menor do que as blendas do polímero PHBV puro. E quando expostas a microrganismos em lodo ativado, as misturas de PCL ou PHBV com maiores dosagens de amido apresentaram maiores taxas de degradação.

Misturas físicas de polietileno de baixa densidade reciclado e amido de milho (PEBD/amido), em diferentes composições, estudadas por Pedroso e Rosa, 2005, e comparadas às misturas contendo PEBD virgem apresentaram diminuição dos valores do índice de fluidez (MFI), da resistência à tração e do alongamento na ruptura, enquanto que o módulo de elasticidade foi aumentado, em ambos os tipos de PEBD (virgem e reciclado), indicando a influência principalmente da presença do amido na mistura.

O estudo de Vinhas *et al.*, 2007 sobre a biodegradação de blendas de poli (β -hidroxibutirato)/amido e poli (β -hidroxibutirato-cohydroxyvalerate)/amido, obtidas por evaporação do solvente (clorofórmio), em presença de microrganismos que funcionaram como agentes de biodegradação. Essas misturas foram consumidas como substrato de carbono e produção de CO₂, avaliado no processo. As análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN (1H)) e de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) confirmaram a degradação de alguns grupamentos éster característicos da estrutura química desses poliésteres, confirmando, assim, a alteração sofrida por este material.

A investigação de Bona, 2007 sobre filmes biodegradáveis de blendas de amido de mandioca com polietileno de baixa densidade (PEBD), incluindo polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MAH) e glicerol, em ambos os procedimentos de obtenção das blendas, produzidos a partir da extrusão e termoprensagem, como uma alternativa para as embalagens plásticas. A adição do amido de mandioca ao PEBD diminuiu as propriedades mecânicas das blendas e a proporção mássica 50/50% (m/m) apresentou os maiores índices de intumescimento e solubilidade em água (0,0655 m_{água}/m_{sólidos secos}) e (0,0381 m_{água}/m_{sólidos secos}), respectivamente, maior permeabilidade ao vapor de água (1,083x10⁻⁷ g/m.h.Pa), e aumentou a degradação após 120 dias, mostrando que esta foi a composição que mais sofreu modificações com o ataque dos microrganismos presentes no solo.

O trabalho de Coelho *et al.*, 2008 avalia a biodegradação da blenda do copolímero poli(β -hidroxibutirato-co-valerato), PHB-HV e do amido anfótero, na proporção de 75 e 25% m/m, respectivamente, com o intuito de desenvolver plásticos com boas propriedades para embalagens e que pudessem ser biodegradados quando descartados ao ambiente. Os resultados foram obtidos através do teste de Sturm na presença de uma cultura mista dos fungos *Phanerochaete chrysosporium* e *Talaromyces wortmannii* e evidenciaram a biodegradação da blenda em função do tempo, com o aparecimento de grupos carboxílicos terminais. Também pode ser detectado o aparecimento de nova simetria cristalina na estrutura polimérica.

Pellicano *et al.*, 2009 estudou o composto polimérico formado por poli(hidroxibutirato-co-valerato) – PHBV (Biocycle®), poli(butileno adipato-tereftalato) – Ecoflex® e amido de mandioca. Os resultados obtidos nas diversas técnicas indicaram que o amido de mandioca atua como uma carga inerte, com baixa adesão à matriz, e que

a adição de amido aumentou a taxa de biodegradação do composto, em relação aos polímeros puros.

Tanrattanakul & Panwiriyarat, 2009 realizaram um estudo com a blenda de polietileno de baixa densidade (PEBD) e amido nativo de mandioca (teor de amido não plastificado entre 30-70% em peso), na presença de persulfato de potássio e peróxido de benzoíla, como iniciadores geradores de radicais livres nos componentes das misturas (amido e PEBD), promotores do enxerto entre os polímeros a partir da reação de copolimerização durante o processo de mistura à quente. Pode-se observar pelas diversas análises térmicas que houve um reforço da adesão interfacial devido à formação do enxerto, à partir da presença dos iniciadores, e que conseqüentemente, o aumento da adesão interfacial também afetou a biodegradação de amido, diminuindo-a, como mostrado pela redução de perda de massa e maior quantidade de amido presente nas amostras após o ensaio de biodegradação no solo.

Borghei *et al.*, 2010 também realizaram estudos com blendas contendo polietileno de baixa densidade (PEBD) e fécula de batata biodegradável. A degradação foi investigada em solos ricos em microrganismos durante 8 meses. A alteração da massa das amostras após 84 dias de exposição a "*Pseudomonas aeruginos*", mostrou a ocorrência de degradação por microrganismos, comprovada pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Além disso, as blendas de PEBD e fécula de amido de batata foram expostas a oito tipos diferentes de fungos e a degradação foi estudada visualmente. O resultado confirmou a biodegradabilidade da blenda.

O estudo realizado por Oragwu & Ogbennaya, 2013 com as blendas de amido de milho e de polietileno de baixa densidade (PEBD) e alta (PEAD), usando polietileno graftizado com anidrido maleico como compatibilizante mostrou que a resistência à tração das misturas diminuiu com o aumento do teor de amido de milho, enquanto que o alongamento na ruptura da blenda PEBD/amido de milho diminuiu com o aumento do teor de amido. A adição do polietileno graftizado com anidrido maleico melhorou a resistência à tração e o alongamento na ruptura das misturas, e que tanto a blenda compatibilizada, quanto a não compatibilizada absorveram água, cujo valor aumentou com o aumento do teor de amido de milho e o período de imersão e tenderam a se estabilizar após o quarto dia de imersão em água. A quantidade de água absorvida pelas misturas foi consideravelmente menor com a incorporação do polietileno graftizado com anidrido maleico nas misturas.

E o estudo realizado por Jayaprakash *et al.*, 2013 com filmes de blendas de quitosana e amido preparadas pela técnica de moldagem. As análises de MEV e FTIR revelaram que as misturas de amido/quitosana são miscíveis. As propriedades térmicas das diferentes composições dessa mistura foram avaliadas pela análise de termogravimetria (TGA) e foi observado um aumento da estabilidade térmica das composições da mesma.

3.6.2.2. Blendas poliméricas biodegradáveis contendo amido termoplástico (TPS)

Os filmes de amido são pouco flexíveis, quebradiços e se adequam com dificuldade aos processamentos convencionalmente utilizados para a produção de embalagens, por isso, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas se faz necessária para melhorar as propriedades mecânicas destes filmes. Na presença de um plastificante, em altas temperaturas (90-180°C) e com cisalhamento (extrusão) esses materiais se fundem e fluem, permitindo seu uso em equipamentos de injeção e sopro, igualmente como ocorrem nos plásticos sintéticos (SOUSA, 2012).

As blendas contendo amido termoplástico (TPS) e outros polímeros têm como objetivo melhorar ou modificar as propriedades reológicas (escoamento), morfológicas (cristalinidade) e/ou mecânicas (ductibilidade) do amido, além de reduzir o seu custo, uma vez que este biopolímero é um dos materiais mais baratos disponíveis na natureza (MIRANDA & CARVALHO, 2011).

Como exemplos de estudos de blendas biodegradáveis contendo amido termoplásticos podem ser citados: o estudo realizado por Rodriguez-Gonzalez *et al.*, 2003 em que blendas de polietileno/misturas de amido termoplástico, na presença de glicerol (entre 29 e 40%) como plastificante, foram investigadas. A blenda PE/TPS (55/45%), contendo 36% de glicerol, manteve 94% de alongamento na ruptura e 76% do módulo de elasticidade do polietileno. Na composição de 71/29% de PE/TPS, para o mesmo teor de glicerol, a mistura manteve 96% de alongamento na ruptura e 100% de módulo elasticidade do polietileno. Estas excelentes propriedades foram alcançadas na ausência de qualquer modificador interfacial, apesar dos elevados níveis de imiscibilidade do sistema apolar-polar PE-TPS. A mistura 55/45 mostrou uma morfologia contínua ou totalmente interligada do TPS (100%), tal como medido por extração hidrolítica. Esta configuração altamente contínua do TPS dentro da mistura

deverá reforçar o seu potencial de biodegradação ambiental. A um teor de glicerol de 36% no TPS, as misturas apresentaram muito baixos níveis de sensibilidade à umidade.

O estudo de Moreira, 2010 teve como objetivo o preparo de filmes biodegradáveis da blenda de pectina/amido termoplástico (PEC/TPS), em diferentes composições, utilizando nanofibras de celulose (NCel) como agente de reforço. Os resultados evidenciaram que a permeabilidade ao vapor de água, a resistência à tração e o módulo elástico da blenda apresentaram aumentos significativos com apenas 5,0 % de adição de nanofibras.

Schlemmer *et al.*, 2010 desenvolveram blendas de PS/amido termoplástico (TPS) usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. A adição de amido de mandioca ao poliestireno (PS) pode melhorar a sua degradabilidade, tendo em vista ser o amido um polímero biodegradável. Assim, as blendas PS/TPS foram preparadas por casting em diferentes composições e caracterizadas por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termomecânica (TMA) e ressonância magnética nuclear (RMN) ¹³C. As blendas PS/TPS contendo óleo de buriti apresentaram uma contínua redução de sua T_g. Nas blendas contendo glicerol esses parâmetros permaneceram praticamente constantes. Após os testes de degradação no solo com essas blendas mostraram que as blendas contendo óleo de buriti apresentaram um aumento da perda de massa nas curvas Termogravimétricas. Nos espectros de RMN ¹³C, todos os picos referentes ao amido desapareceram, depois do teste de biodegradação, sugerindo que houve consumo do amido das blendas por microrganismos. De acordo com as análises realizadas, a adição do TPS produzido com óleo de buriti pode melhorar a degradabilidade do PS.

Blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e amido de milho termoplástico modificado com ácido cítrico (TPS) foram investigadas por Miranda e Carvalho, 2011. Essas blendas foram preparadas via extrusão reativa (REX) e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), absorção de umidade e difração de raios-X. Foi observado um significativo efeito de compatibilização, atribuído especialmente à redução da viscosidade da fase TPS e consequente redução da tensão interfacial entre as fases de TPS e PEBD. Os espectros de FTIR apresentaram deslocamentos de bandas de absorção do amido confirmando o efeito de compatibilização pelo ácido cítrico. Observou-se também significativa alteração da morfologia das blendas, especialmente para as blendas preparadas com adição de 1,0 –

1,5 % de ácido cítrico, que apresentaram estrutura da fase dispersa mais fina e homogênea.

O amido residual e fibras celulósicas (bagaço de mandioca - BG), oriundos da industrialização do amido foram investigados por Teixeira *et al.*, 2011 com o objetivo do aproveitamento de um agro resíduo, para obtenção de amidos termoplásticos (TPS) e/ou suas blendas reforçadas com fibras (TPSBG). Neste contexto foram estudadas blendas de poli(ácido láctico) (PLA), contendo 20% de amido termoplástico proveniente do bagaço de mandioca (TPSBG) (PLA/TPSBG20) ou 20% de amido de mandioca comercial (PLA/TPSI20). Os resultados mostraram que o uso do bagaço gerou materiais homogêneos e de maior resistência mecânica quando comparados com o uso do amido comercial para a obtenção de TPS. As fibras presentes nesse bagaço atuaram como reforço nos sistemas TPS e PLA/TPS.

Nanocompósitos ternários contendo amido de mandioca termoplástico, polibutadieno maleatado e argila organofílica foram estudados por Ó & Andrade, 2012. O polibutadieno líquido (PBLH) foi modificado com anidrido maleico (MA). O material (PBLHM) foi misturado ao amido de mandioca plastificado com glicerol (TPS) e argila organofílica, em 5% em peso (TPS/PBLHM/argila). Os resultados revelaram uma redução na hidrofiliabilidade e do reforço dos materiais híbridos. Testes de biodegradabilidade mostraram que a adição de argila e de PBLHM levou a materiais com elevada biodegradabilidade.

Soares, 2012 estudou laminados formados por blendas de poli(ácido láctico) e amido termoplástico PLA/ATp (com 70% de amido termoplástico), recobertos com quitosana reticulada com glutaraldeído. O procedimento de recobrimento das blendas produziu um material de morfologia superficial irregular, porém com aumento da resistência mecânica e diminuição da solubilidade em água e da permeabilidade a vapor d'água, quando comparados aos laminados sem recobrimento.

No estudo de Pastre *et al.*, 2014, os autores obtiveram blendas de amido termoplástico e poli(caprolactona) (TPS/PCL) reforçadas com nanofibras de sisal e investigaram a influência das fibras vegetais no processo de biodegradação dessas blendas, concluindo que a adição das nanofibras, usadas como reforço, aumentou a biodegradabilidade da matriz de TPS/PCL.

Clasen, 2014 também estudou blendas de amido termoplástico e poli(ácido láctico) ATp/PLA, sendo o PLA enxertado ou não com anidrido maleico (AM), produzidos por reometria. Os laminados das blendas obtidos com o PLA modificado

apresentaram adesividade na interface e redução dos domínios de PLA na matriz de ATP. Os laminados obtidos por reometria apresentaram uma menor permeabilidade ao vapor de água quando comparados aos laminados obtidos por extrusão. O PLA extraído das blendas produzidas no reômetro apresentou uma redução significativa na massa molar em relação ao PLA sem processamento, indicando uma degradação do material. A blenda obtida por reometria com prévio enxerto do PLA foi a que apresentou melhores resultados em todas as propriedades estudadas.

3.6.3 Blendas poliméricas biodegradáveis contendo agentes compatibilizantes

A produção e utilização de biopolímeros aumenta continuamente com uma velocidade muito elevada, assim todas as informações sobre estes materiais é muito importante. Os biopolímeros muitas vezes têm propriedades inferiores em comparação com os polímeros *commodities*. A modificação é uma forma de melhorar as propriedades e alcançar combinações de propriedades requeridas para aplicações específicas. A técnica de mistura permite a melhoria considerável das propriedades mecânicas de polímeros frágeis. No entanto, mais estudos são necessários sobre as relações miscibilidade-estrutura e propriedades desses materiais para utilizar todas as potencialidades de abordagem. A estrutura química de biopolímeros abre possibilidades para a sua modificação reativa. A copolimerização, enxertia, transesterificação, a utilização de agentes de acoplamento reativos têm sido utilizadas com sucesso para alcançar polímeros e misturas com propriedades melhoradas (IMRE & PUKÁNSZKY, 2013).

Como geralmente as blendas poliméricas são termodinamicamente imiscíveis, com uma microestrutura multifásica, e como as propriedades dependem da morfologia da blenda, esses sistemas imiscíveis são frequentemente compatibilizados para obter microestruturas estáveis e domínios da fase dispersa, menores. Normalmente usa-se um agente compatibilizante ou a modificação química dos componentes (BECKER, 2002).

O agente compatibilizante pode ser um copolímero, um polímero graftizado, ou até mesmo um polímero contendo grupos reativos que possam interagir com grupos de outros polímeros do sistema imiscível. A presença do compatibilizante na interface da blenda reduz a tensão e aumenta a adesão interfacial entre as fases, possibilitando melhor dispersão entre as fases da blenda. A Figura 11 apresenta o esquema representativo de uma blenda imiscível e compatibilizada (BECKER, 2002).

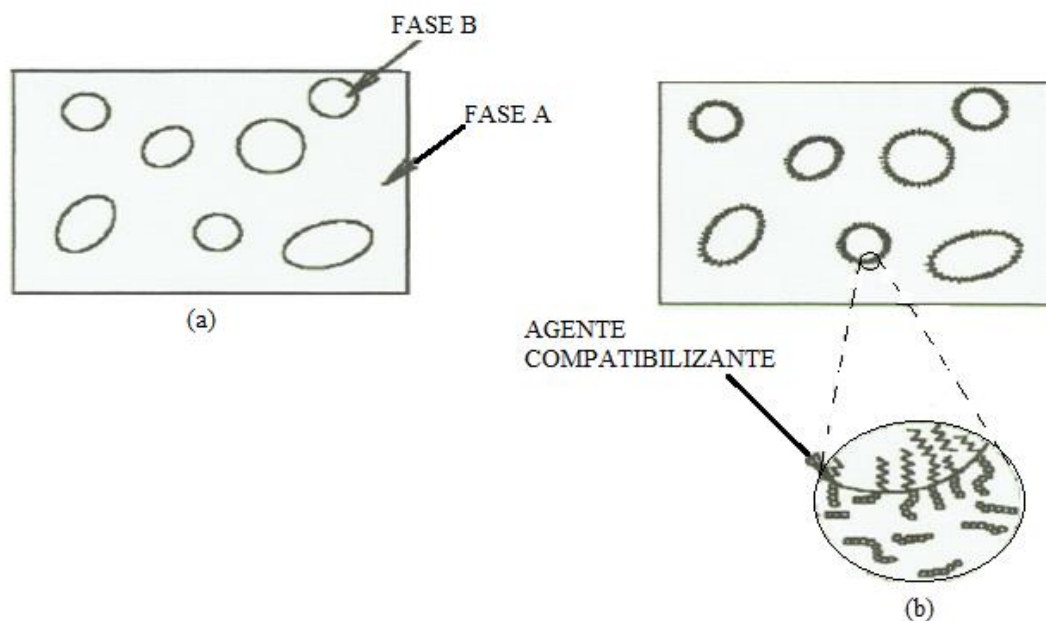


Figura 11. Esquema representativo de uma blenda imiscível e compatibilizada (BECKER, 2002).

Vários exemplos e resultados de blendas contendo agentes compatibilizantes são mostrados sob diferentes abordagens.

Bikiaris e Panayiotou, 1998 realizaram um estudo com misturas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e amido plastificado (TPS), contendo diferentes percentagens de TPS. Nestas misturas foram adicionados dois diferentes tipos de polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MA) (contendo 0,4% e 0,8 mol de anidrido maleico, respectivamente) como compatibilizantes a 10% em peso. A reação de compatibilização foi avaliada por espectroscopia na região do infravermelho. A morfologia das blendas foi estudada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Verificou-se que à medida que a quantidade de grupos anidrido aumenta no PE-g-MA, uma dispersão mais fina de PLST na matriz de PEBD é alcançada. Isto reflete nas propriedades mecânicas das misturas, especialmente na resistência à tração. As misturas compatibilizadas com 0,8% mol de grupos anidrido no PE-g-MA apresentaram uma resistência à tração mais elevada, para todas as misturas, mesmo naquelas que contêm 20 e 30% em peso de PLST, semelhante à resistência à tração do PEBD puro. A biodegradação das misturas à exposição de lama ativada mostrou que as misturas compatibilizadas apresentaram uma taxa de biodegradação ligeiramente inferior em comparação às blendas não compatibilizadas.

Filmes de compostos de amido de mandioca e montmorilonita foram preparados por vazamento e estudados por Kampeerappun *et al.*, 2007. Esta pesquisa foi focada na utilização da quitosana como agente compatibilizante, a fim de dispersar homoganeamente as partículas de argila na matriz de amido. As misturas de amido de mandioca, montmorilonita (MMT), quitosana, glicerol como plastificante, e água destilada foram ajustadas a pH 3 por adição de ácido acético, com aquecimento a temperaturas de 70-80° C. Os resultados indicaram que a quitosana devido a sua hidrofilicidade e capacidade de fixar à superfície da argila desempenhou um papel na compatibilização entre a matriz de amido e a montmorilonita. Verificou-se também que a hidrofobicidade de superfície da película compósita aumentou com o aumento do teor de quitosana. Ao contrário da hidrofobicidade do filme, a taxa de absorção de transmissão de vapor de água e de umidade diminuiu com o aumento do teor de quitosana.

Blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e amido de milho termoplástico (TPCS), contendo maior quantidade de amido para aplicações biodegradáveis foram estudadas por Sabetzadeh *et al.*, 2012. Este estudo pretendeu aumentar a concentração de amido de milho na mistura com PEBD, sem afetar as propriedades mecânicas básicas requeridas do polímero PEBD, para produtos descartáveis. Misturas de PEBD/TPCS contendo diferentes teores de TPCS (0-40% em peso) e uma quantidade constante de PEBD graftizado com anidrido maleico [PE-g-MA (3% em peso)] foram preparadas em uma extrusora de parafuso único e avaliadas por suas propriedades mecânicas e de absorção de água. As micrografias eletrônicas de varredura das amostras mostraram uma melhoria na dispersão das partículas de amido na matriz de PEBD na presença de PE-g-MA como compatibilizante. As propriedades de resistência à tração e módulo de Young foram reduzidas com o aumento do teor de amido de milho em TPCS. A resistência à tração e alongamento na ruptura das amostras mostraram que as misturas contendo 25% em peso de TPCS possuíam propriedades mecânicas necessárias para produzir produtos de embalagem de plástico, como evidenciado pela ASTM D 4976-04. A absorção de água das amostras aumentou com o aumento da concentração de amido a uma constante de tempo de imersão em água.

Miguel, 2014 testou a mistura de amido termoplástico (TPS), modificado com ácido cítrico e com 4,4 difenil metano diisocianato (MDI) e as blendas desses materiais com polietileno de baixa densidade (PEBD) e com PEBD graftizado com anidrido maleico, e a adição de cera de PEBD graftizada ou não com anidrido maleico, como

agente compatibilizante. A modificação do amido com o ácido cítrico ou MDI não modificou a sua hidrofiliabilidade. A compatibilização com cera mostrou ser extremamente promissora, resultando em materiais com propriedades mecânicas similares às do polietileno de origem, quando são compatibilizadas com até 5,0% de cera.

3.7. Polímeros precursores das blendas poliméricas biodegradáveis: polietileno de baixa densidade (PEBD), amido termoplástico (TPS), quitosana

A substituição de parte dos polímeros sintéticos por polímeros biodegradáveis constitui uma alternativa viável, uma vez que existe a possibilidade de misturar polímeros de naturezas diferentes, na forma de blendas poliméricas, garantindo a sua aplicabilidade e, com isso, melhorar a biodegradabilidade do material resultante (FARIA e FRANCHETTI, 2010).

Os polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis como o amido e o poli(ácido láctico) ganharam maior atenção do que os polímeros biodegradáveis a base de petróleo pois, no caso dos polímeros de fonte renovável existe um balanço entre a emissão de CO₂, proveniente da degradação e do consumo de CO₂ na fotossíntese. Porém, estes polímeros derivados de fontes naturais apresentam alta permeabilidade a gases e a vapores, comparados aos polímeros de origem petroquímica. Assim, abre-se um novo campo de pesquisa, a modificação dos polímeros de fonte renovável. Essa modificação de propriedades pode ser alcançada a partir da produção de blendas poliméricas (CLASEN, 2014).

3.7.1. Polietileno (PE), polietileno de baixa densidade (PEBD) e suas características

3.7.1.1. Polietileno (PE)

Polietileno (PE) é um dos materiais plásticos mais conhecidos 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 pode estar em contato direto com alimentos. A estrutura do polietileno, representada na Figura 12, é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua

estrutura planar obedece a conformação zig-zag, sendo constituído pela repetição do monômero $-(CH_2)_n-$ e finalizado com grupos CH_3 (LOPES, 2007).

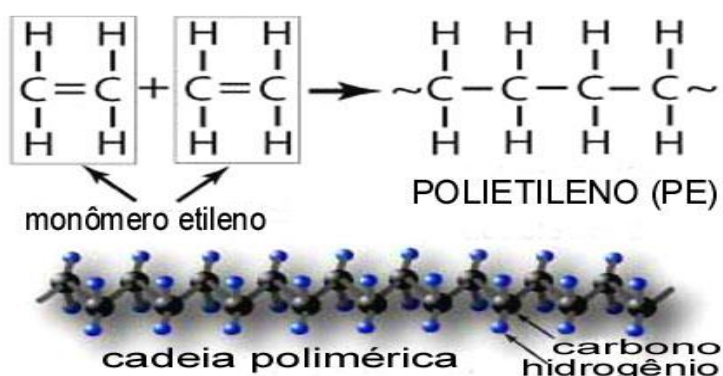


Figura 12. Estrutura do polietileno (LOPES, 2007).

Os diferentes tipos de polietileno: polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) são produzidos através da polimerização do etileno, pela técnica de adição. A maior parte do monômero etileno é proveniente do petróleo, produzido 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). Recentemente, no Brasil, o etileno está sendo obtido através do etanol para a produção do polietileno de fonte renovável (BRITO *et al.*, 2011).

Esses polímeros são parcialmente cristalinos, flexíveis, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa de fases: amorfa e cristalina. O cristal do polietileno exhibe polimorfismo e pode apresentar uma estrutura cristalina ortorrômbica ou monoclínica. As dimensões da célula unitária ortorrômbica nas condições normais de temperatura e pressão são $a=0,741 \times 10^{-6} \mu\text{m}$, $b=0,494 \times 10^{-6} \mu\text{m}$ e $c=0,255 \times 10^{-6} \mu\text{m}$ (Figura 13).

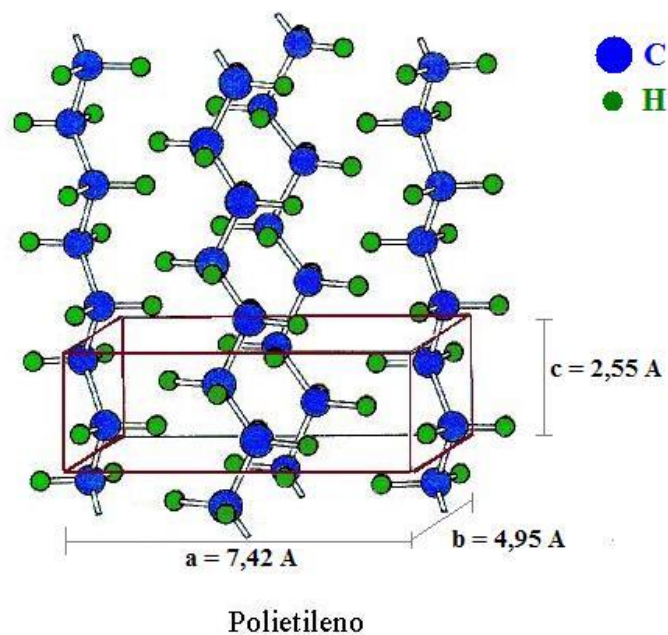


Figura 13. Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno (LEGUENZA, 1999; WASILKOSKI, 2002).

O polietileno é inerte em contato com a maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C, esses polímeros são parcialmente solúveis em todos os solventes (COUTINHO *et al.*, 2003).

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 & PANTALHO FILHO, 2003; RODRIGUES, 2004).

A degradabilidade dos polietilenos (PEs) de alta e baixa densidades em ambientes naturais apresenta sérias preocupações ambientais devido às suas lentas taxas de degradação em condições naturais. A exposição prévia de PEs em radiações do tipo UV promove degradação do polímero. Acredita-se que a aditivação desses polímeros, tal como a adição de amido, antioxidantes, agentes corantes, e plastificantes podem alterar a biodegradabilidade dos polímeros de origem (GU, 2003).

Apesar da dificuldade de degradação do PE por ação microbiana, alguns microrganismos têm sido considerados promissores para o processo de degradação, devido a sua grande produção de biofilme (agregado de microrganismos e exopolissacarídeos), o qual facilita a colonização da superfície polimérica (PASSOS, 2013).

O polietileno é parcialmente solúvel em todos os solventes em temperaturas abaixo de 60°C. No entanto, alguns fenômenos podem ser observados: a interação com solventes sofrendo inchamento, a dissolução parcial, 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).

A densidade é o mais importante parâmetro que governa as propriedades desta resina e, portanto, são classificados como (COUTINHO *et al.*, 2003):

- Polietileno de Alta Densidade (PEAD); 0,940 – 0,970 g/cm³ ;
- Polietileno de Média Densidade (PEMD); 0,926 – 0,939 g/ cm³ ;
- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD); 0,915 – 0,940 g/ cm³ ;
- Polietileno de Baixa Densidade Linear (PEBDL); 0,915 – 0,926 g/ cm³ ;
- Polietileno de Muito Baixa Densidade; 0,890 – 0,915 g/ cm³ .

3.7.1.2. Polietileno de Baixa Densidade e suas características

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é obtido em condições de alta pressão e temperatura, pelo processo de polimerização, via radicais livres. A polimerização do polietileno nessas condições produz um polímero com cadeias principais de diferentes tamanhos e ramificações de comprimentos variados. Neste processo as ramificações são, na maioria das vezes, tão longas quanto à cadeia principal do polímero. Em geral, contêm algumas dezenas ou centenas de átomos de carbono. Como estas ramificações não podem ser bem acomodadas na rede cristalina, estes polietilenos ramificados têm menor cristalinidade (entre 40 a 60 %) e densidade variando de 0,910 a 0,940 g/cm³. Essas ramificações também têm efeito acentuado sobre a viscosidade do polímero em solução (COUTINHO *et al.*, 2003). As Figuras 14 e 15 representam esquematicamente a estrutura química e morfológica do PEBD, respectivamente.

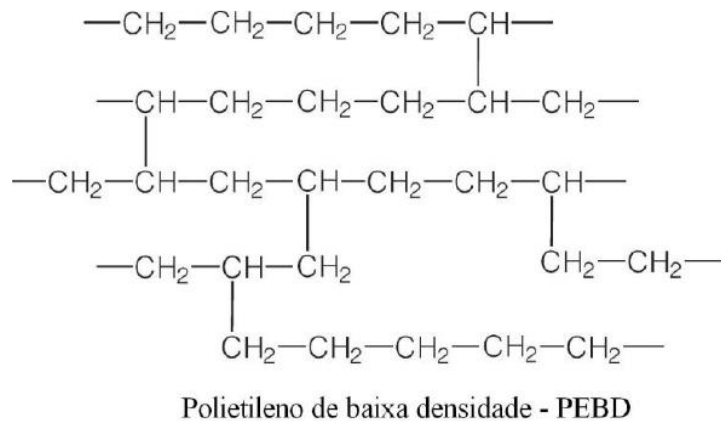


Figura 14. Estrutura química do polietileno de baixa densidade (PEBD) (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

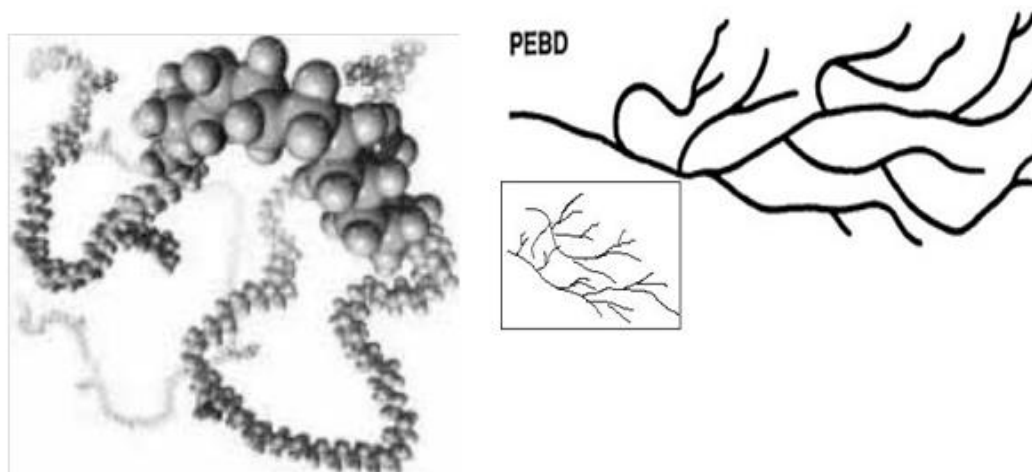


Figura 15. Representação esquemática da estrutura morfológica do PEBD (Fonte: COUTINHO *et al.*, 2003; <http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp>).

O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como alcoóis, ésteres e cetonas e pode sofrer inchamento por solventes alifáticos, aromáticos e clorados, a temperatura ambiente, porém apresenta uma combinação única de propriedades, como tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. A permeabilidade do PEBD à água é baixa quando comparada a outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico (COUTINHO *et al.*, 2003).

3.7.2. Amido, amido termoplástico (TPS) e suas características

Amido é um hidrocolóide de biopolímero bem conhecido. É um polissacarídeo de baixo custo, disponível em abundância e um dos mais baratos polímeros biodegradáveis. Esse polissacarídeo é produzido por plantas agrícolas sob a forma de grânulos, que são hidrófilos. O amido é obtido principalmente a partir de batatas, milho, trigo e arroz. É composto de amilose (poli- α -1,4-D-glucopiranosídeo), um polímero linear, e de amilopectina, de estrutura cristalina (poli- α -1,4-Dglucopyranoside e α -1,6-D-glucopiranosídeo). É um polímero ramificado e amorfo. As massas molares de amilose e amilopectina variam de acordo com a fonte de amido, dando origem a materiais de diferentes propriedades mecânicas e biodegradabilidade, contudo a porcentagem fica em torno de 20 – 30 % de amilose e 70 – 80 % de amilopectina como é mostrado na Tabela 1 para algumas fontes (VROMAN & TIGHZERT, 2009; CLASEN, 2014).

Tabela 1. Teores de amilose e amilopectina em algumas fontes de amido natural

(Fonte: CLASEN, 2014).

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho	28	72
Arroz	30	70
Mandioca	14 – 18	86 – 82
Batata	18 – 20	82 – 80

De acordo com Mano, 2007, o amido é identificado nas plantas sob a forma de grãos elipsoidais e formados por camadas concêntricas de amilose, no interior do grão, e amilopectina, nas camadas mais externas.

Nos cereais, como o trigo, por exemplo, o amido se apresenta acompanhado de glúten, que é uma proteína insolúvel quando se procede à separação do pó de amido. O amido nativo possui propriedades hidrofílicas, mas seu processamento é prejudicado, pois sua temperatura de fusão é acima de sua temperatura de degradação (PRADELLA, 2006; CEREDA, 2001).

As Figuras 16 e 17 apresentam as estruturas químicas das cadeias de amilose e amilopectina, componentes do amido.

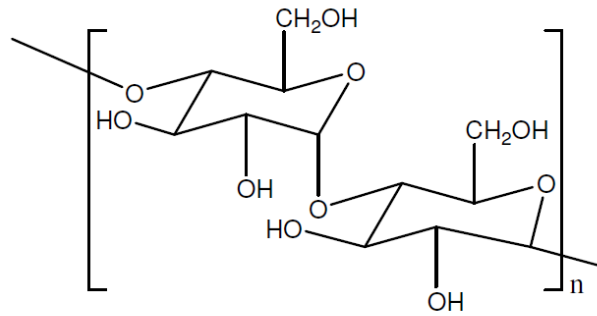


Figura 16. Estrutura da amilose (CLASEN, 2014)

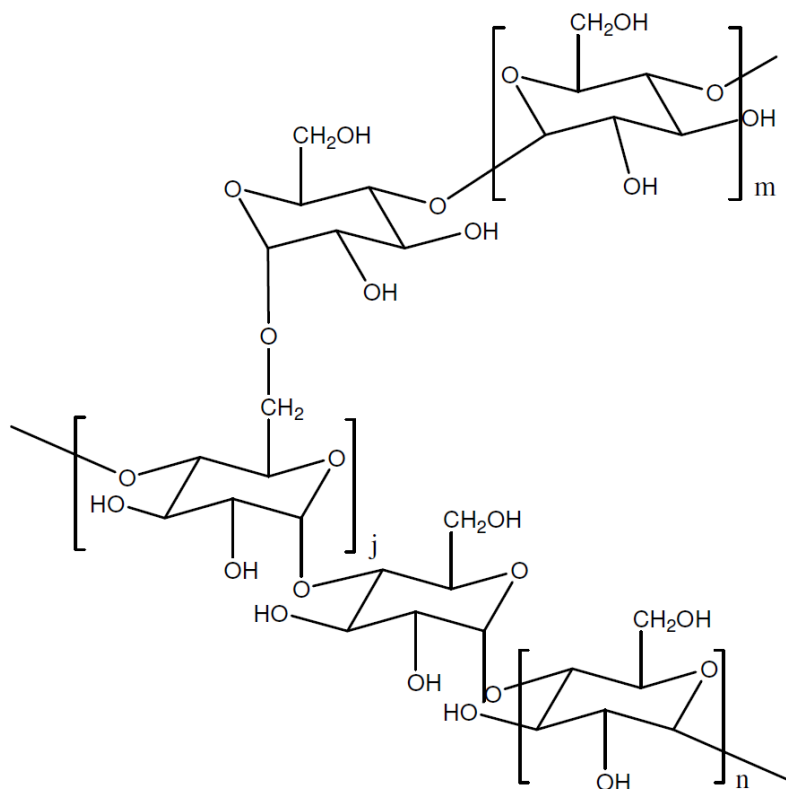


Figura 17. Estrutura da amilopectina (CLASEN, 2014)

À medida que o teor de amilose do amido aumenta, a capacidade de alongamento e à força, aumenta significativamente. As ligações glucosídicas começam a quebrar a 150 °C e acima de 250 °C, ocorre o colapso dos grânulos.

O amido é um material de fonte renovável, de baixo custo e de alta disponibilidade sendo um material que pode substituir muitos polímeros de origem petroquímica usados atualmente na indústria. Porém, as propriedades do amido granular para produção de embalagens plásticas não são adequadas tendo assim que passar por

um processo de transformação de amido nativo para amido termoplástico (TPS) (PRADELLA, 2006; CLASEN, 2014).

A plastificação do amido é realizada através da desestruturação dos grânulos, na presença de quantidades específicas de água ou plastificantes e calor e, em seguida, ele é extrusado em extrusoras simples ou de dupla rosca na presença desses compostos. A temperatura e o cisalhamento imprimidos à massa produzem uma desestruturação das cadeias do amido e posteriormente um rearranjo intermolecular ocorre, dando origem a um material termoplástico denominado amido desestruturado ou gelatinizado (PRADELLA, 2006; VROMAN & TIGHZERT, 2009; FERREIRA, 2011).

Os plastificantes mais comuns são os polióis, como o glicerol. Os polióis podem induzir uma reação de recristalização chamada retrogradação. As propriedades do amido extrusado dependerão do teor de água e umidade relativa presente. 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).

A estrutura morfológica do amido natural e do TPS pode ser visualizada na Figura 18. Nota-se que com o processamento ocorre completa destruição da estrutura granular do amido dando origem a uma fase totalmente contínua (CORRADINI *et al.*, 2007).

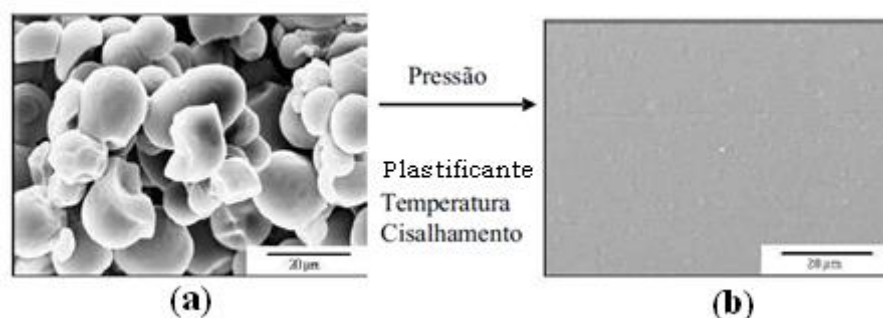


Figura 18. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do amido granular (a) e do amido TPS com grãos desestruturados (b).

Quando armazenado e resfriado, o amido gelatinizado pode sofrer um fenômeno denominado de retrogradação. Com o passar do tempo, as moléculas de amido vão perdendo energia e as ligações de hidrogênio tornam-se mais fortes, assim, as cadeias começam a se reorganizar e reassociar num estado mais ordenado. Essa reassociação

culmina com a formação de uma morfologia simples e duplas hélices, resultando no enredamento ou na formação de zonas de junção entre as moléculas, formando áreas cristalinas. Como a área cristalizada altera o índice de refração, o gel vai se tornando mais opaco à medida que a retrogradação se processa (DENARDIN & SILVA, 2009).

Nanocristais de amido podem ser obtidos por hidrólise ácida parcial dos grânulos de regiões amorfas, podendo, então ser incorporado à outros polímeros (naturais e/ou biodegradáveis), como borracha natural, PHAs, ou mesmo o amido nativo. A ordenação molecular no interior dos grânulos deve ser destruída para melhorar a processabilidade do amido. Os grânulos são gelatinizados em água a 130 °C (VROMAN & TIGHZERT, 2009).

A biodegradação do amido é conseguida via hidrólise na ligação acetal por enzimas. A ligação α -1,4 é atacada por enzimas amilases enquanto as enzimas glucosidases atacam a ligação α -1,6. Os produtos de degradação não são tóxicos. O amido termoplástico oferece uma alternativa interessante para polímeros sintéticos em aplicações específicas. É utilizado, por exemplo, em materiais compósitos, no desenvolvimento de uma nova classe de compostos totalmente biodegradáveis denominados biocompósitos reforçados com fibras naturais biodegradáveis e em blendas poliméricas biodegradáveis. No entanto, os produtos à base de amido são sensíveis à água, são frágeis e exibem pobres propriedades mecânicas (VROMAN & TIGHZERT, 2009).

A Figura 19, adaptada de Guinese *et al.*, 2006, mostra as características de alguns amidos comerciais (CORRADINI *et al.*, 2007).

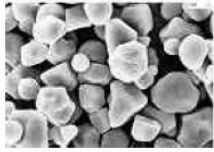



Fonte	Forma do grânulo	Diametro (µm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho		5-26	28	72
Arroz		3-8	30	70
Mandioca		5-30	14-18	86-82
Batata		15-100	18-20	82-80

Figura 19. Características de alguns amidos comerciais (CORRADINI *et al.*, 2007)

3.7.3. Quitosana como agente compatibilizante

A quitina é o segundo mais abundante biopolímero natural. É um copolímero linear de N-acetilglucosamina e N-glucosamina com β -1,4 ligação. Estas unidades são aleatoriamente distribuídas em blocos ou ao longo da cadeia do biopolímero, de acordo com o método de processamento utilizado para obter o biopolímero (VROMAN & TIGHZERT, 2009).

A quitina é geralmente encontrada em conchas de caranguejos, camarões, lagostinhas e insetos. Pode ser considerada como uma amino celulose. Os recentes avanços na tecnologia de fermentação sugerem que o cultivo de fungos podem proporcionar uma fonte alternativa de quitina. O teor de proteína em quitina obtida por estas duas fontes é diferente. Ele é menor do que 5% para a quitina extraída a partir da casca de crustáceos e chega a 10 - 15% para a quitina produzida por fungos. Os pesos moleculares para todas as amostras de quitina estão na mesma gama (VROMAN & TIGHZERT, 2009).

A quitina é processada para obtenção da quitosana por reação de N-desacetilação por alcalinidade parcial (Figura 20). Na quitosana as unidades de glucosamina são predominantes. A razão de glucosamina em acetil glucosamina é relatada como o grau de desacetilação. Este grau pode variar de 30% a 100%, dependendo do método de preparação e afeta o grau de cristalinidade, a energia de superfície e a degradação de quitosana (VROMAN & TIGHZERT, 2009; SARMENTO & NEVES, 2012).

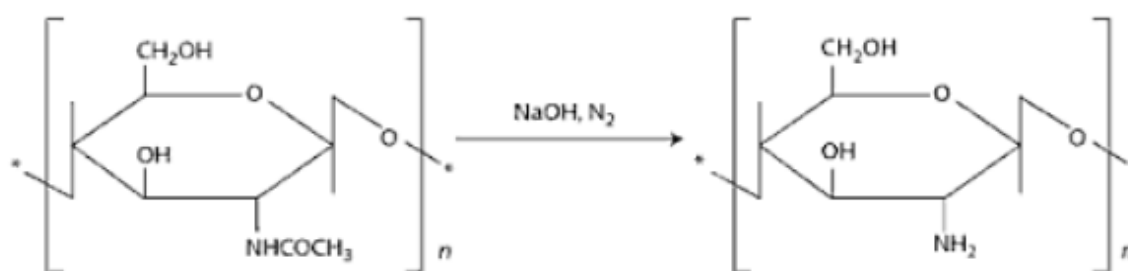


Figura 20. Desacetilação da quitina, em meio básico (SARMENTO & NEVES, 2012).

A quitosana é insolúvel em água e em meios alcalinos, devido à sua estrutura cristalina rígida e compacta e forte ligação de hidrogénio intra e intermolecular. A quitosana pode ser solúvel apenas em algumas soluções ácidas diluídas.

As aplicações de quitina e da quitosana são limitadas devido à sua insolubilidade na maioria dos solventes. Como a quitosana apresenta grupos amino e hidroxilo reativos, estas podem sofrer modificações químicas. Quitosanas modificadas, tais como: N-carboximetilquitosana ou N-carboxyethylquitosana podem ser aplicadas em cosméticos e no tratamento de feridas. As modificações químicas são de interesse industrial. Estas modificações não alteram o esqueleto fundamental do polímero e mantém suas propriedades físico-químicas e bioquímicas. Novas propriedades podem ser introduzidas de acordo com a natureza química do grupo introduzido (VROMAN & TIGHZERT, 2009).

Devido às características de biodegradabilidade, biocompatibilidade, além do fato de que provem de um recurso natural renovável e abundante, a quitina e a quitosana tem sido largamente utilizadas em estudos com vistas à produção de blendas poliméricas biodegradáveis, contendo a quitosana como agente compatibilizante, conforme reportado no estudo de Kampeerappun *et al.*, 2007, em que foram obtidas misturas de amido de mandioca e argila (montmorilonita - MMT), com glicerol como

plastificante e quitosana como agente compatibilizante, com o objetivo de dispersar homogeneamente as partículas de argila na matriz de amido. Os resultados indicaram que a quitosana devido a sua hidrofilicidade e capacidade de fixar à superfície da argila desempenhou um papel na compatibilização entre a matriz de amido e a montmorilonita.

Silva *et al.*, 2013 fizeram um estudo com blendas de polipropileno (PP) e quitosana (CS), na presença de um bionanocompósito constituído de quitosana/silicatos CS/AN, em camadas, na proporção de 10:1, utilizado como agente compatibilizante, a fim de avaliar a compatibilização da morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas. O bionanocompósito de CS/AN promoveu uma boa interação interfacial entre as fases.

3.8. Método de análise da biodegradação de polímeros e do solo

O processo de biodegradação, em polímeros, em geral inicia através do ataque microbiano à sua superfície e da colonização, na forma de biofilme, danificando o filme. O biofilme é uma mistura complexa de microrganismos, água e substâncias poliméricas extracelulares que podem aderir ao filme polimérico por interações de Van der Waals ou interfaciais. Esta adesão do biofilme à superfície polimérica é um meio de sobrevivência utilizado pelos microrganismos quando as condições ambientais são pobres (PASSOS, 2013).

A formação de biofilmes é um pré-requisito para a corrosão e/ou a deterioração dos materiais, também denominada de biodeterioração. Este tipo de interação matéria orgânica/superfície polimérica provoca um efeito biofísico na matriz polimérica, pelo qual o crescimento celular causa danos ao polímero. Além disso, estas interações levam a efeitos: bioquímico (no qual as substâncias produzidas pelos microrganismos agem sobre o polímero) e enzimático (no qual as enzimas atacam as cadeias do polímero, provocando quebras oxidativas na matriz polimérica) (PASSOS, 2013).

A American Standard for Testing and Methods - ASTM tem proposto vários métodos de análise e acompanhamento da biodegradação dos polímeros. Entre eles, destacamos a Determinação da Biodegradação Aeróbia dos Plásticos e Exposição dos Plásticos a um Ambiente Simulado de Solo. Esses métodos de análise da biodegradação aeróbia, propostos pela ASTM, são baseados no Teste de Sturm. Este tipo de ensaio é tido como sendo o mais confiável para a avaliação da biodegradabilidade de um polímero em meio microbiano ativo. A produção de CO₂ na biodegradação do polímero

é considerada um parâmetro importante do processo. A produção de CO₂ em função do tempo constitui uma fase, mas não a única, para obtenção de informações sobre a biodegradação do polímero (ROSA *et al.*, 2002).

Entre os meios propostos como inoculantes para a avaliação da biodegradação de polímeros encontramos: lodo ativado, solo compostado, composto orgânico, etc. O composto orgânico é o produto final de um processo de compostagem utilizado como forma de reciclagem da matéria orgânica presente em resíduos sólidos urbanos. O processo de decomposição da matéria orgânica, por agentes microbianos naturalmente presentes, ocorre através de fermentação controlada em condições aeróbicas ou anaeróbicas, nas chamadas unidades ou usinas de compostagem (ROSA *et al.*, 2002).

O composto orgânico (*húmus*) obtido contém macro e micronutrientes essenciais às plantas e, quando utilizado em solos, ajuda a melhorar as propriedades físico-químicas dos mesmos, favorecendo a produtividade vegetal, sendo indicado para aplicações e usos em horticultura, fruticultura, produção de grãos, reflorestamento, controle de erosão, entre outros (ROSA *et al.*, 2002).

Existem métodos para detectar a degradação que já aconteceu num polímero e métodos para simular ambientes ou situação de biodegradação em polímeros, sendo um deles o envelhecimento ambiental, também denominado de natural. É importante conhecer detalhadamente as condições geográficas e climáticas. A luz solar, por exemplo, sofre influência: da época do ano, da latitude, da altitude, da hora do dia, do ângulo de exposição. Já a composição química da atmosfera sofre influência: dos poluentes, da umidade e da frequência da chuva e de sua intensidade. O tempo de exposição vai depender muito da estabilidade do material ensaiado, dos objetivos específicos do ensaio e do tempo de vida planejado para a peça ensaiada. Assim, este tempo pode variar de 6 meses a 3 anos. O método de acompanhamento da degradação será definido em termos da propriedade específica, cuja degradação se quer acompanhar. Este método pode ser, por exemplo: observação visual, ensaios mecânicos, métodos espectroscópicos, etc. Nos resultados é necessário especificar: época do ano, localização, duração da exposição, temperatura média, umidade relativa do ar, intensidade média de luz, etc. (DE PAOLI, 2008).

As amostras podem ser preparadas como: filmes, corpos-de-prova para ensaios mecânicos e peças no formato final de uso. O estudo do envelhecimento natural apresenta algumas desvantagens: é um dos mais demorados e trabalhosos. Além da avaliação das amostras, é necessário um acompanhamento das condições ambientais:

quantidade de chuva, quantidade de horas de insolação, temperatura diária e composição média da atmosfera.

Os métodos de laboratório muitas vezes são confundidos com os métodos acelerados, porém os métodos de laboratório utilizam condições compostas e não isoladas. Alguns dos equipamentos e métodos utilizados para tal finalidade (DE PAOLI, 2008):

- Weather-o-meter: Câmara de luz com lâmpadas de xenônio; spray de água pura ou de solução de sal;
- Câmara UV: Câmara com lâmpadas UV-A e UV-B; demais características da câmara Weather-o-meter;
- DSC: Indicação das absorções e liberações de energia da amostra;
- TGA: Indicação das perdas e ganhos de massa de uma amostra em diferentes atmosferas e com aumento de temperatura;
- Métodos espectrométricos: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ultravioleta-visível (UV-Vis). Os espectros das amostras são preparados em diferentes datas e as diferenças indicam a formação de novos grupos químicos em detrimento do desaparecimento de outros grupos;

3.8.1. Métodos de análise da biodegradação de polímeros no solo

Atualmente, problemas com a confirmação da biodegradabilidade de alguns polímeros têm sido alvo de algumas pesquisas científicas. Várias são as metodologias usadas para caracterização de um polímero biodegradável. Dentre elas encontramos diferentes parâmetros de medição que podem ser utilizados, como: medição do consumo de O₂, método de análise de superfície, alteração de propriedades, determinação da perda de massa e medição da produção de CO₂ (AMBROSIO *et al.*, 2011).

- Perda de Massa: Avaliação da perda de massa do material polimérico quando submetidos à biodegradação. Pode ocorrer na água ou no solo;
- Análise de Superfície: Análise da textura do material polimérico. Neste caso, faz-se necessário o uso de aparelhos como microscópios, rugosímetros e medidores de contornos;
- Produção de gás carbônico: Medição da quantidade de gás carbônico produzido no processo de biodegradação;

- Medição de consumo de O₂: Montagem de dois sistemas constituídos por manômetro e frasco fechado. Em um deles é colocado o polímero, o meio inorgânico e no outro apenas a bactéria e o meio inorgânico. O consumo de O₂ é medido através da comparação de valores nos dois sistemas.

- Alterações nas propriedades: Avaliação das alterações nas propriedades óticas, mecânicas e elétricas dos polímeros submetidos ao ataque dos microrganismos.

Para quantificar a biodegradação e a biodeterioração têm sido empregados vários métodos físico-químicos, que ainda não estão totalmente padronizados, pois as interações entre microrganismos e as superfícies poliméricas são processos muito complexos, de difícil padronização dos métodos. Dentre esses métodos destacam-se (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006):

- Plaqueamento com ágar: Inoculação de espécies de microrganismos, na presença do polímero, sob condições favoráveis de crescimento. Remoção das espécies e testes para verificação de mudanças nas propriedades físicas ou químicas do material polimérico, isto é, após remover os microrganismos efetuam-se medidas de ensaios mecânicos, absorção na região do infravermelho e do UV-Visível e análise de massa molar para verificar as possíveis alterações ocorridas no polímero.

- Marcação com ¹⁴ C: Diferenciação entre o CO₂ produzido no metabolismo e o polímero do CO₂ gerado por outras fontes de carbono, como carbono do solo (se o polímero estiver em coluna de solo) ou carbono do meio de cultura (se o polímero estiver incubado em meio de cultura e microrganismos).

- Enriquecimento do solo: Isolamento das espécies que crescem sobre o polímero, isto é, incubação do filme polimérico em solo, durante certo período de tempo, depois separação dos microrganismos que se desenvolveram na presença do filme. Incubação em meio apropriado e com o filme, durante um tempo, retirada do filme e análise de suas propriedades mecânicas e físico-químicas.

- Teste in vitro (Envolve dois métodos biológicos quantitativos): Respirometria, em que a atividade do microrganismo é medida por meio da absorção de O₂ ou liberação de CO₂, captação sobre KOH ou sobre Ba(OH)₂ (método de Sturm), e perda de massa da amostra, em que se mede a massa do polímero antes e após o tratamento microbiano.

3.8.2. Métodos indiretos de avaliação da biodegradação/biodeterioração de polímeros

A biodegradação sob ação de enzimas pode ser monitorada por: Medidas de massa molar (Cromatografia de permeação em gel-GPC), pela presença de grupos polares (Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR), mudanças nas propriedades mecânicas (Análise Termo-Mecano-Dinâmica – DMTA), mudanças de estrutura de microfase (Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC) ou de estrutura de macrofase (Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM). A biodegradação envolve não só a ação de enzimas como também outros mecanismos de interação entre os microrganismos e a superfície polimérica e pode ser chamada de biodeterioração (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

Como a interação entre microrganismos e polímeros se inicia pela superfície, podem ser empregadas técnicas específicas e usuais para investigar alterações na superfície polimérica, entre as quais destacam-se: a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), a microscopia eletrônica de varredura (MEV), o ângulo de contato e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e com refletância atenuada (FRANCHETTI & MARCONATO, 2006).

3.8.3. Métodos analíticos de determinação da matéria orgânica no solo

Em comparação à fase mineral, a matéria orgânica que compõe o solo, está presente em menor quantidade. Em geral, 1-5% do solo é composto pelas frações orgânicas, sendo que, em exceção, alguns solos em condições ambientais específicas, como os Organossolos, contêm mais de 200 g.kg⁻¹ de matéria orgânica (mais de 20% em massa), com espessura mínima de 40 cm (MADARI *et al.*, 2010).

A distribuição da matéria orgânica no solo é variável, tanto em profundidade (ao longo do perfil do solo), quanto horizontalmente. Esta distribuição do carbono no solo depende de vários fatores, como: o tipo do solo, o relevo, a cobertura ou uso do solo, as condições climáticas, a vegetação natural predominante na área, as práticas de uso e manejo do solo, entre outros. Além da quantidade de matéria orgânica, a qualidade também é de grande importância, uma vez que o carbono é fonte de nutrientes e energia para os microrganismos, além de condicionar funções do solo (MADARI *et al.*, 2010).

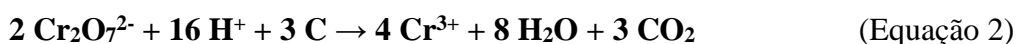
A matéria orgânica do solo é fonte primária de nutrientes às plantas, influenciando na infiltração, na retenção de água, na susceptibilidade à erosão, na estrutura do solo e sua estabilidade, na porosidade, etc. A retenção e disponibilidade de micro e macronutrientes se dá devido ao fato dos teores de matéria orgânica regular a capacidade de troca de cátions (CTC), principalmente, em solos tropicais, cuja fase mineral é dominada por minerais de baixa atividade química (caulinita, óxidos de ferro e alumínio, como goetita e hematita), quando compara à fase mineral dos solos encontrados em regiões de clima temperado (vermiculita, montmorilonita, ilita) (CASTRO, 2008; MADARI *et al.*, 2010).

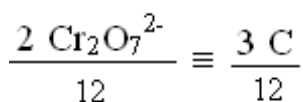
A matéria orgânica presente nos solos, nas turfas e nos sedimentos consiste em uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais, e da atividade sintética de microrganismos (CASTRO, 2008).

Através da relação C-biomassa microbiana/C-orgânico total, obtém-se um índice de qualidade nutricional da matéria orgânica. Observa-se que em solos com matéria orgânica de baixa qualidade (material que apresenta maior quantidade de C em formas recalcitrantes) a biomassa microbiana encontra-se sob condições de estresse tornando-se incapaz de utilizar totalmente o C-orgânico, promovendo a diminuição da relação (C-microbiano)/(C-orgânico). Ao contrário, com a adição de matéria orgânica de boa qualidade nutricional, a biomassa microbiana pode aumentar rapidamente, mesmo se os níveis de C-orgânico do solo permanecerem inalterados (GIÁCOMO *et al.*, 2005).

A avaliação quantitativa da matéria orgânica em amostras ambientais tem sido aplicada desde os primeiros trabalhos de química de solos que estimavam a fertilidade química. Os métodos utilizados são analíticos titrimétricos de oxi-redução, e envolvem um agente oxidante enérgico (como o dicromato de potássio em meio a ácido sulfúrico) que atua sobre a matéria orgânica (agente redutor, sob análise), em presença de um indicador adequado. A determinação da matéria orgânica por ataque químico com o dicromato de potássio em meio sulfúrico é conhecida como método titrimétrico de Walkley-Black, descrito comumente nos textos de química de solos (DIAS & LIMA, 2004).

A equação química representativa do método permite definir a quantidade de carbono que será oxidada nessa reação de oxi-redução (Equação 2):





Ou seja, cada mL de solução de dicromato equivale a 3 mg de C (carbono) oxidado presente na amostra.

Trata-se, portanto, de uma avaliação quantitativa baseada na ocorrência de certa quantidade de matéria orgânica presente na amostra, e determina o “carbono orgânico” da matéria orgânica, (constituente de maior percentagem, em geral considerado em 58%).

Uma variante, adaptada a partir desse método, é o procedimento descrito por GAUDETTE *et al.* (1974), aplicável a sedimentos recentes (DIAS & LIMA, 2004).

3.8.4. Método de determinação de carbono de biomassa microbiana por irradiação – extração

A biomassa microbiana é definida como a parte viva da matéria orgânica do solo excluindo-se raízes de plantas e animais do solo maiores do que $5 \times 10^3 \mu\text{m}^3$, contendo em média de 2 a 5% de carbono total do solo. A biomassa microbiana do solo é responsável pela reserva lábil e ciclagem de nutrientes, pela decomposição da matéria orgânica e fluxo de energia, e é sensível às mudanças que ocorrem no solo, sendo, portanto, uma boa indicadora de qualidade do solo em conjunto ao nitrogênio do solo (CRUZ *et al.*, 2011; ANDRÉA & HOLLWEG, 2004).

Medidas da variação da biomassa microbiana podem ser realizadas para avaliar o efeito de interferências na dinâmica bioquímica natural da comunidade de microrganismos dos solos ou nas variações nos números de indivíduos, ocorridas em consequência da ação antropogênica ou de variações sazonais naturais, além da medição das variações de diferentes processos enzimáticos, utilizados como bioindicadores. As interferências nesses ambientes podem ser avaliadas pela utilização de métodos sensíveis que detectem pequenas mudanças.

A determinação da biomassa microbiana, por determinação do peso do C microbiano por unidade de peso do solo também tem sido utilizada como bioindicador e propriedade ecológica (ANDRÉA & HOLLWEG, 2004).

Um dos métodos mais utilizados na determinação da biomassa do solo está baseado na sua fumigação com clorofórmio. Entretanto, esse reagente não é eficiente biocida para alguns microrganismos. O uso do forno de micro-ondas foi utilizado como uma alternativa para a substituição do clorofórmio na eliminação dos microrganismos do solo, princípio este utilizado na determinação da biomassa microbiana do solo (JENKINSON e POWLSON, 1976).

A atuação do forno de microondas na eliminação de microrganismos é resultado da quantidade de irradiação eletromagnética a ser aplicada, visto que os níveis têm efeito na transferência de energia e na temperatura, rompendo a parede celular e, conseqüentemente, liberando o material citoplasmático para a solução do solo. Em termos de sensibilidade, a população de fungos, em razão da sua constituição e do tamanho das hifas, é mais exposta e, com isto, mais afetada pelas microondas do que a população de bactérias (VANCE *et al.*, 1987; FERREIRA *et al.*, 1999). Neste caso, é necessária a avaliação da quantidade de energia atuante sobre a biomassa ou, especificamente, sobre os grupos microbianos. Além da quantidade de energia irradiada, deve ser considerado o tempo de exposição das amostras à radiação, pois este pode afetar o material orgânico não proveniente dos microrganismos e, com isto, superestimar os valores de biomassa microbiana (ZAGAL, 1989; PURI e BARRACLOUGH, 1993; FERREIRA *et al.*, 1999).

Com base nessas considerações, o presente trabalho teve como objetivo estimar o carbono presente na biomassa microbiana do solo, utilizando o forno de microondas em substituição ao clorofórmio nos métodos fumigação-extração e fumigação-incubação (FERREIRA *et al.*, 1999; SOUZA *et al.*, 2010).

4. OBJETIVO

Este projeto teve como objetivo acompanhar a atividade microbiana do solo puro (SP) e do solo puro misturado com húmus (SH), utilizados na biodegradação das blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) e dos polímeros biodegradáveis, amido termoplástico (TPS) e quitosana (Q) – PEBD/TPS/Q e de amido termoplástico (TPS) e quitosana (Q) – TPS/Q, com variação da quantidade de quitosana.

4.1. Objetivos específicos

Especificamente esse estudo visa a:

- 1 - Obtenção das blendas poliméricas de polietileno de baixa densidade/amido termoplástico (com glicerol)/quitosana - PEBD/TPS/Q e de amido termoplástico (com glicerol)/quitosana - TPS/Q, com variação da proporção de quitosana;
- 2 – Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q, a partir das análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- 3 - Submissão dessas blendas a dois solos de composições diferentes (“in natura” e compostado com húmus), durante considerável tempo de exposição (130 dias). O tempo de biodegradação deverá ser uma das variáveis no acompanhamento da biodegradação das blendas e da bioatividade do solo;
- 4 – Acompanhamento da biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q, a partir das análises de perda de massa, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- 5 – Acompanhamento da variação da bioatividade do solo a partir da análise da concentração de C-biomassa bacteriana e de carbono orgânico;
- 6 – Obtenção e análise das superfícies de resposta obtidas pelo planejamento experimental desse estudo, tendo como variáveis a concentração de quitosana nas blendas e o tempo de exposição, e como indicadores a concentração de C-biomassa bacteriana e de carbono orgânico.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados todos os materiais e as metodologias adotadas para obtenção e aplicação dos materiais desenvolvidos nesta dissertação.

5.1. Materiais

Para a confecção das blendas 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%;
- Húmus de minhoca, fornecido pela Nutriplan;
- Ácido sulfúrico – H_2SO_4 (95-98%) PA/ACS;
- Sulfato de potássio - K_2SO_4 PA/ACS;
- Dicromato de potássio - $K_2Cr_2O_7$ (99,0%) PA/ACS;
- Sulfato ferroso - $FeSO_4$ PA, fornecido pela Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda;
- Sulfato ferroso amoniacal – sal de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) PA/ACS, fornecido pela Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda
- Fenantrolina monohidratada (orto) – $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$, PA/ACS, fornecida pela Vetec Química Fina Ltda.

Para a confecção das blendas foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Moinho de facas, Laboratório de Engenharia Química - LABEQ – DEQ – UFRRJ;
- Grupo de peneiras de análise granulométrica (mesh/Tyler), marca Laboratory Test Sieve – LABEQ/UFRRJ;
- Balança Mettler-Toledo AE 50, sensibilidade de 0,0001 g; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ/ UFRRJ;

- Reômetro de torque, marca Thermo Scientific, modelo PolyLab QC, com rotores roller e composto de software PolyLab QC; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ – UFRRJ;
- Prensa Hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL-11; Laboratório de Tecnologia de Polímeros – DEQ – UFRRJ;
- Difratorômetro de raios-X, RIGAKU, modelo MINI FLEX II – Laboratório de Catálise, DEQ- UFRRJ;
- Espectômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca Thermo Fischer Scientific Inc., modelo Nicolet IS5, Laboratório de Análise Orgânica – IFRJ - NILÓPOLIS;
- Forno Microondas Panasonic, modelo NN-G52BH; Laboratório de Inorgânica – DEQUIM – UFRRJ;
- Agitador Magnético Fisaton; Laboratório de Inorgânica – DEQUIM – UFRRJ;
- Estufa com controlador de temperatura de 0 a 200 °C, marca FANEM, modelo 002CB; Laboratório de Controle de Efluentes – DEQ - UFRRJ;
- Potenciômetro marca HANNA, modelo HI8514, Laboratório LABEQ – DEQ - UFRRJ
- Microscópio eletrônico de varredura Phenom World Pro X; Laboratório de Análise Orgânica – IFRJ - NILÓPOLIS;

5.2. Métodos

As Figuras 21 e 22 apresentam os esquemas com as sequencias do preparo das blendas de PEBD/Amido/Glicerol/Quitosana - PEBD/TPS/Q e de Amido/Glicerol/Quitosana - TPS/Q, para obtenção das amostras que foram utilizadas no ensaio de biodegradação e a especificação do tipo de análise utilizada para interpretação dos resultados.

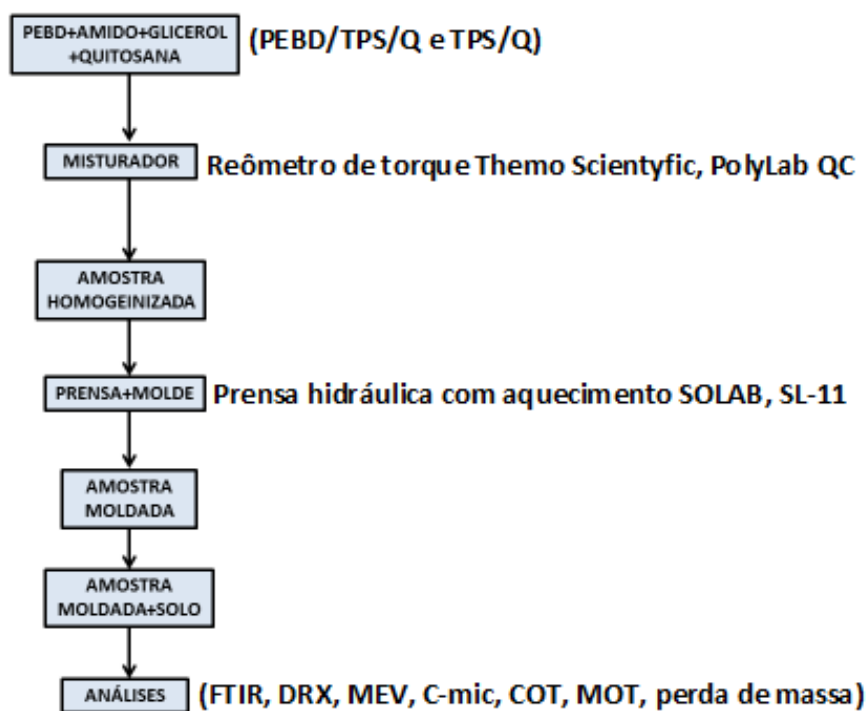


Figura 21. Esquema contendo as etapas da metodologia adotada na obtenção das amostras de PEBD/TPS/Q e TPS/Q.

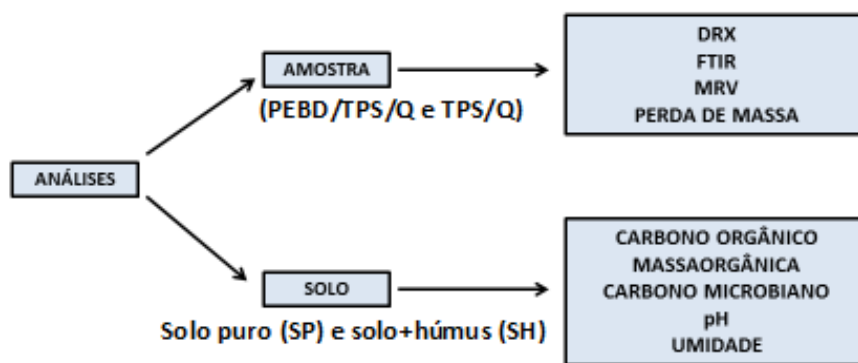


Figura 22. Análises qualitativas e quantitativas das amostras de PEBD/TPS/Q e TPS/Q e do solo puro (SP) e solo húmico (SH)

5.2.1. Preparo das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q

A massa total das amostras levou em consideração o volume total de segurança do equipamento, que é 40 gramas. A massa total de PEBD/amido – 50/50% ou amido-100% foi fixada em 30 gramas, o que equivale ser 75% da massa total utilizada no equipamento. A massa de quitosana variou de (0,0 a 15,0% da massa de PEBD/amido) e a massa de glicerol variou de 8,3% a 10,1% da massa de (PEBD/amido/quitosana).

$$M \text{ (máximo 40 gramas)} = M_p + M_a + M_g + M_q \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde: M é igual ao valor máximo da massa de mistura; M_p é igual a massa de PEBD; M_a é igual a massa de amido; M_g é igual a massa de glicerol e M_q é igual a massa da quitosana.

A variação da quantidade de glicerol foi definida e fixada após a tentativa de obtenção de misturas de PEBD/amido/quitosana mais homogêneas, pois foram obtidas misturas totalmente incompatíveis à medida que se adicionou a quantidade variada de quitosana. As amostras foram preparadas respeitando as proporções estabelecidas na Tabela 2, levando em consideração a literatura (PELLISSARI, 2009):

Os materiais necessários para confecção das blendas foram pesados numa balança analítica, respeitando as quantidades da Tabela 2. Após pesados os polímeros foram levados ao reômetro de torque PolyLab QC, com rotores tipo roller (Figura 23), para obtenção das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q, sob as seguintes condições de

processo: temperatura - 145°C, velocidade dos rotores: 60 rpm, tempo de mistura - 10 minutos.

Tabela 2. Composição das blendas, de acordo com as proporções de glicerol e quitosana (Q)

Grupo 1 – PEBD/TPS/Q					
Blenda	PEBD (g)	Amido (g)	Glicerol (g)	Quitosana (g)	Massa total (g)
A₁ (Q – 0,0%)	15	15	2,5	0	32,5
A₂ (Q – 7,5%)	15	15	2,75	2,25	35,0
A₃ (Q – 15,0%)	15	15	3,5	4,5	38,0
Grupo 2 – TPS/Q					
Blenda	PEBD (g)	Amido (g)	Glicerol (g)	Quitosana (g)	Massa total (g)
B₁ (Q – 0,0%)	-	30	2,5	0	32,5
B₂ (Q – 7,5%)	-	30	2,75	2,25	35,0
B₃ (Q – 15,0%)	-	30	3,5	4,5	38,0

Para o preparo das blendas de PEBD/TPS/Q adicionou-se primeiramente o polietileno de baixa densidade juntamente com o amido e o glicerol. Após 4 minutos de mistura adicionou-se a quitosana. Para preparo das blendas de TPS/Q (branco) adicionou-se inicialmente o amido e o glicerol. Após 4 minutos de mistura foi adicionada a quitosana. Tais condições foram estabelecidas após tentativas e erros de preparo de amostras homogêneas e íntegras termicamente (sem início do processo de degradação). Essa metodologia seguiu a referência (WYSARD JUNIOR, 2013).

Após o processo de mistura, as amostras com aspecto uniforme (Figura 24) foram levadas à prensa hidráulica (Figura 25) e prensadas, utilizando um molde de aço em formato de anel (Figura 26), nas condições de temperatura de 130 ° C e pressão de $\pm 205,2 \text{ kgf/cm}^2$, durante 10 minutos (VINHAS *et al.*, 2007).



Figura 23. Reômetro de torque Thermo Scientific, modelo PolyLab QC, com rotor modelo roller



Figura 24. Amostra A₂ (PEBD/TPS/Q – 7,5% Q), obtida no reômetro PolyLab QC



Figura 25. Prensa hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL-11



Figura 26. Molde em aço Inox

5.2.2. Preparo do solo

O solo puro (SP) utilizado no ensaio de biodegradação foi coletado nos arredores do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, campus Seropédica, RJ. A escolha desse solo levou em consideração a exposição do mesmo à luminosidade, aos raios solares, à umidade, à presença de matéria orgânica (folhas

secas, vegetação rasteira, resíduos de esterco etc.) e a insetos, além de se considerar o aspecto visual da amostra de solo, quanto à sua classificação (solos mais ou menos argilosos ou arenosos) (Figura 27). O solo foi coletado nos primeiros dez (10) centímetros superficiais do solo, de acordo com a literatura (DIAS, 2009; LOUREIRO *et al.*, 2010; MARTINS, 2012; SILVA, 2012).



Figura 27. Área de coleta do solo puro (SP) nos arredores do Instituto de Tecnologia/UFRRJ, campus Seropédica

Após a coleta, o solo puro foi peneirado em peneira granulométrica de abertura 10,0 mesh (2,0 mm), a fim de eliminar sólidos grosseiros e obter a granulometria apropriada para utilização no ensaio de biodegradação e nas análises físico-químicas (Figura 28). Depois de peneirado o solo puro foi separado em duas partes, tendo em vista que o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q foi realizado em duas condições diferentes de solo.



Figura 28. Solo puro (SP) após peneiramento

Metade da quantidade do solo puro peneirado foi misturada ao húmus de minhoca, na composição de 50/50%. A Figura 29 apresenta a embalagem de húmus de minhoca, utilizado da forma que foi recebido.



Figura 29. Húmus de minhoca utilizado no ensaio de biodegradação.

5.2.3. Ensaio de biodegradação

As amostras de PEBD/TPS/Q e TPS/Q foram acondicionadas em copos plásticos contendo perfurações, de maneira a permitir a permeabilidade da água e a troca gasosa com o meio-ambiente. As amostras ficaram expostas à céu aberto, em uma área localizada no município de Nilópolis, Rio de Janeiro, a fim de favorecer a ocorrência do possível processo de biodegradação/biodeterioração das amostras em solo puro (SP) e simulado (SH) (recobrimento com 10 centímetros de solo, num total de 60 gramas de cada solo por amostra). As amostras foram armazenadas em caixas plásticas sem tampa para realização do ensaio de biodegradação. Todas as amostras obtidas foram identificadas e o ensaio de biodegradação variou de 10 a 130 dias (Figuras 30 e 31).



Figura 30. Caixas Plásticas contendo os copos plásticos



Figura 31. Copo plástico contendo cada amostra

O ensaio de biodegradação foi acompanhado por um planejamento experimental visando avaliar o efeito das variáveis consideradas independentes (tempo de exposição, teor de Q e tipo de solo) no processo de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q.

5.2.3.1. Planejamento experimental

O planejamento fatorial, também denominado planejamento experimental, quando associado à análise de superfícies de respostas torna-se uma ferramenta com fundamentos na teoria estatística, fornecendo informações seguras sobre o processo ou experimento, minimizando o uso de técnicas que envolvem tentativas e erros (RODRIGUES & IEMMA, 2005; BRASIL *et al.*, 2007).

Um planejamento consiste na realização de experimentos de forma que se possa quantificar a influência das variáveis de um processo sobre as respostas desejadas, ou seja, o quanto os elementos estudados estão de fato sendo significativos para os resultados esperados. Este procedimento permite reduzir o número de experimentos e ao mesmo tempo melhorar a qualidade das informações obtidas, analisa as variáveis simultaneamente permitindo quantificar seus efeitos sinérgicos e antagônicos. Além destas vantagens, é possível também otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo e avaliar o erro experimental (RODRIGUES & IEMMA, 2005; BRASIL *et al.*, 2007).

Neste estudo, para avaliar a influência dos materiais (solo e Q) e do tempo de exposição no processo de biodegradação (quantidade de perda de massa, de C-biomassa microbiana e de carbono orgânico total), foi realizado um planejamento fatorial completo 2^k para cada tipo de solo (solo puro – SP; solo+húmus – SH), ou seja, onde as variáveis independentes foram a quantidade de quitosana nas blendas (V_1) e o tempo de exposição (dias) (V_2), em três níveis (Tabela 3). O planejamento experimental foi realizado com auxílio do software Statistica 7.0, o qual foi de grande importância para identificação de quais variáveis são significativas para o experimento a um grau de significância igual 0,05 (95% de confiança) e quais os melhores níveis a serem utilizados, através da análise de variância (ANOVA), dos gráficos de Pareto e das superfícies de resposta (LIMA, 2013; MARTINS *et al.*, 2011; BRASIL *et al.*, 2007, MIOR *et al.*, 2013).

Dessa forma, o planejamento adotado ficou na forma 3^2 com duas replicatas no ponto central, em cada um dos tipos de solo (SP e SH), para cada tipo de blenda. Com isto, para cada planejamento, foram realizados quatro experimentos variando as combinações das condições intermediárias das variáveis, sendo estes representados em níveis codificados -1 (nível inferior) e +1 (nível superior) e com três repetições do nível central zero (0). Assim, foram realizados onze experimentos (Tabela 4) para cada tipo de solo e blenda, ou seja, quarenta e quatro experimentos no total.

Tabela 3. Tipos de variáveis e valores dos níveis utilizados no planejamento experimental

Níveis	-1	0	+1
(V₁) - Massa de quitosana (% g)	0	7,5	15
(V₂) - Tempo de ensaio (dias)	70	100	130

Tabela 4. Planejamento fatorial completo para duas variáveis e três níveis

Ensaio	Tempo (dias)	Quitosana (%)
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	+1
4	+1	-1
5	+1	0
6	+1	+1
7	0	-1
8	0	+1
9	0	0
10	0	0
11	0	0

5.2.3.2. Ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q (A1 – A3) e TPS/Q (B1 – B3)

Os ensaios de biodegradação das amostras de PEBD/TPS/Q e TPS/Q foram realizados ao ar livre, no município de Nilópolis, com as amostras colocadas dentro de recipientes de material plástico, sobre uma camada de solo puro (SP) ou de mistura de solo puro e húmus (SH), de \pm cinco (5,0) centímetros de altura de cobertura. Esses recipientes foram perfurados de modo a não acumular água utilizada para manter a umidade do meio. O período de ensaio variou de 70, 100 e 130 dias. A cada coleta as amostras foram pesadas, limpas com pincéis úmidos para retirada do excesso de resíduo de solo, secas em estufa a 80°C e novamente pesadas para avaliação da variação de massa e da possível alteração química sofrida durante as semanas de exposição. Também foram avaliadas amostras fora do período de tempo utilizado no planejamento experimental, de 10 e 40 dias. A variável tempo e os seus respectivos níveis foram escolhidos a partir da literatura (PELLICANO *et al.*, 2009; ASTM D6003-96).

5.2.4. Caracterização das amostras de PEBD/TPS/Q e TPS/Q

As amostras foram caracterizadas antes e após o ensaio de biodegradação pelas técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para avaliação da influência da biodegradação na estrutura química, difração de raios-X (DRX), a fim de verificar variação da cristalinidade nas amostras após a biodegradação, microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de verificar a morfologia das blendas antes e após o ensaio de biodegradação, além da variação das massas das amostras.

5.2.4.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) pode ser utilizada como uma metodologia para determinar qualitativamente e quantitativamente a característica de cada polímero e de suas blendas, além do processo de biodegradação das blendas, através da mudança de intensidade em algumas bandas de absorção características de cada polímero e do aparecimento de bandas características de biodegradação (carbonila, vinila e aumento da cristalinidade). Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Nicolet IS5, empregando-se o método de Refletância Total Atenuada (ATR). Foram realizadas 32 varreduras entre 400 e 4000 cm^{-1} , resolução de 2 cm^{-1} , localizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Nilópolis, RJ (Figura 32).

A análise quantitativa dos polímeros e das blendas antes e após o ensaio de biodegradação foi realizada de acordo com a Equação 4, onde foram utilizadas as intensidades de diferentes bandas características das blendas e do processo de biodegradação e a banda de referência escolhida como a banda sujeita á menor variação. Essa análise quantitativa foi utilizada de acordo com a literatura (ARAÚJO *et al.*, 2014).

$$\text{Índices (\%)} = \frac{I_{908}, I_{1718}, I_{1471}, I_{1028}, I_{3437}}{I_{2923}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde I é igual aos índices de carbonila, vinila, OH ou NH livres, H₂O presente na estrutura do polímero, amido cristalino, PEBD cristalino, ou seja, I representa a razão entre as intensidades das bandas de absorção (normalização) das bandas de carbonila (1718 cm⁻¹), vinila (908 cm⁻¹), O-H e/ou N-H associadas (3437 cm⁻¹), H₂O na estrutura do polímero (1637 cm⁻¹), amido cristalino (1028 cm⁻¹) e PEBD cristalino (1471 cm⁻¹). Como referência foi utilizada a banda de deformação de ligações C-H (deformação axial assimétrica), em torno de 2923 cm⁻¹, para fazer a normalização dos resultados de intensidade das bandas características.



Figura 32. Foto do espectrômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier

5.2.4.2. 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 dessas blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q. A análise de raios-X foi realizada em um difratômetro universal de raios-X, marca Rigaku (Figura 33). Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de 28°/min, com um intervalo de varredura de 1 a 60°.



Figura 33. Foto do Difrator de Raio X, marca Rigaku, modelo Mini Flex II,

5.2.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o intuito de verificar a ocorrência ou não, de alterações na superfície do PEBD devido a interação com os polímeros biodegradáveis (amido e quitosana) e também para avaliar a influência das variáveis proporção de quitosana e tempo de ensaio no processo de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q. As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Phenom World Pro X (Figura 34). Essa análise também foi utilizada para identificação de elementos presentes das amostras, a partir da análise de EDS (espectroscopia e energia dispersiva).

O material à ser analisado foi fragmentado e, posteriormente, montado sobre fita dupla face da marca 3M em *stubs* de alumínio com diâmetro de 12,7 mm da marca Ted Pella Inc., aplicando-se grafite coloidal, quando necessário, sem necessidade de desidratação, ponto crítico e metalização, segundo recomendações do fabricante para o tipo de material analisado. Posteriormente, estes *stubs* foram inseridos e analisados no microscópio de varredura com porta amostra redutor de carga. As amostras foram analisadas com feixe de 10 kV, nos aumentos de 600-650X. Para a microanálise de

raios-X (RX) por EDS, acoplado ao MEV, o feixe foi ajustado para a potência de 15 kV, usando-se a máxima resolução do aparelho.

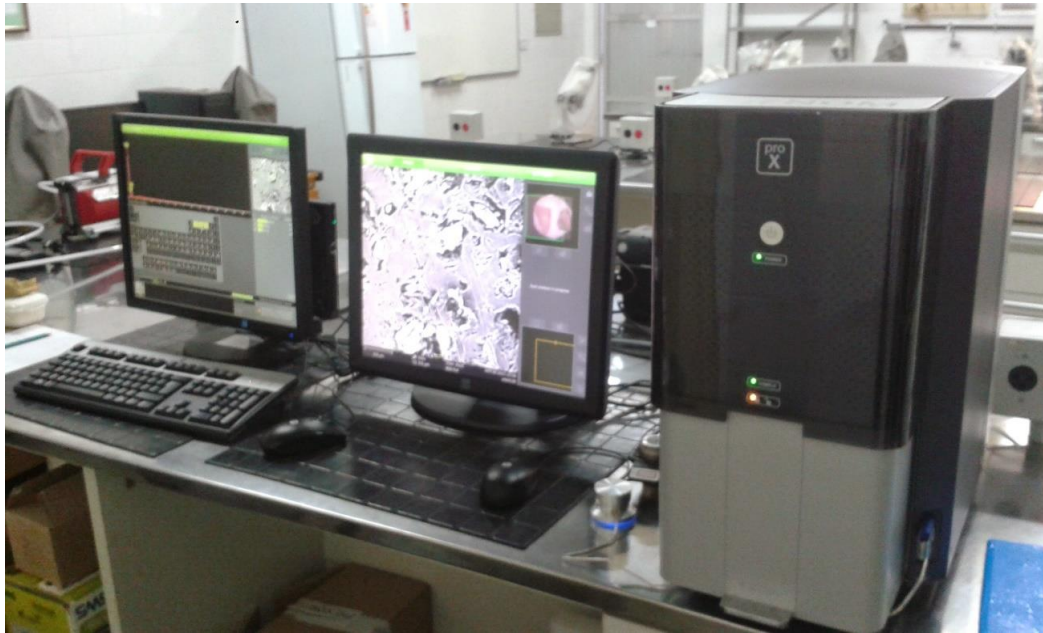


Figura 34. Foto do aparelho de micrografia eletrônica de varredura (MEV com EDS)

5.2.4.4. Variação da massa das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q após o ensaio de biodegradação

As amostras das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q coletadas durante o período definido, após a exposição a cada tipo de solo (SP ou SH), foram submetidas a desidratação forçada em estufa até adquirir massa constante. Após pesagem, o cálculo da variação de massa das amostras pode ser feito a partir da Equação 5 e foi calculado em porcentagem:

$$\text{Variação da massa (\%)} = \frac{(M_0 - M)}{(M_0)} \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde: M_0 é igual a massa da amostra antes do processo de biodegradação; M é a massa da amostra após o processo de biodegradação.

5.2.5. Análises dos solos – solo puro (SP) e solo com húmus (SH)

No solo foram feitas as análises de carga orgânica realizadas nos meios de biodegradação, quantificação do carbono microbiano pelo método de extração, quantificação do carbono orgânico e massa orgânica total, pH e umidade.

5.2.5.1. Análise de C-biomassa microbiana (C_{mic})

A análise da bioatividade do solo foi realizada para determinar o solo de melhor resultado através da determinação do C-biomassa microbiana (C_{mic}), método Irradiação – extração (AZEVEDO *et al.*, 2007; MENDONÇA & MATOS, 2005).

No preparo do solo, a amostra de solo a ser analisada foi peneirada com peneiras de diâmetro de abertura de 2,00 mm (10 mesh), pesada e colocada sob refrigeração até o momento de análise. Antes de iniciar a análise, a amostra de solo foi colocada à temperatura ambiente por 1 hora, tempo necessário para aclimatação da amostra, de acordo com a bibliografia (AZEVEDO *et al.*, 2007; MENDONÇA & MATOS, 2005). Para determinação quantitativa de C-biomassa microbiana (C_{mic}), pelo método de irradiação – extração foi utilizado um aparelho de microondas convencional, marca Panasonic. A potência do microondas foi determinada aquecendo 500 mL de água em um becher, medindo a variação de temperatura da água, com auxílio de um termômetro, antes e 120 segundos após exposição ao microondas. A potência real do aparelho foi de 418,4 W, calculada segundo a Equação 6 (MENDONÇA & MATOS, 2005).

$$P = \frac{Cp \cdot f \cdot m \cdot \Delta T}{t} \quad \text{(Equação 6)}$$

Onde: P é a potência real do aparelho em W; Cp é o calor específico da água $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; f é o fator de correção, cal para watts ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$), igual a 4,184; m é a massa da água em gramas (g); ΔT é a variação de temperatura; t é o tempo de exposição da água em segundos (s).

A determinação do tempo de exposição das amostras de solo à irradiação do microondas, sendo aproximadamente de 25 segundos para 20 g de amostra de solo, foi calculada segundo a Equação 7 (MENDONÇA & MATOS, 2005).

$$t = \frac{k \cdot m}{P} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: t é o tempo de exposição das amostras ao microondas; k é igual a $800 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ de solo, quantidade de energia necessária para a exposição; m é a massa da amostra de solo a ser irradiada em gramas (g); P é a potência real do aparelho em W.

1 - Foram preparadas 20 g de amostra de solo irradiadas em microondas de acordo com o tempo previamente calculado e outras 20g de amostra de solo que não foram irradiadas. Em seguida, essas amostras foram transferidas para erlenmeyers de 250 mL, adicionando-se 80 mL de solução extratora de K_2SO_4 , na concentração de $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em cada erlenmeyer. As suspensões foram agitadas por 30 minutos em agitadores magnéticos Fisaton, e depois os elernmeyers foram colocados para sedimentação por mais 30 minutos. As suspensões de solução extratora e as amostras de solo irradiadas e não irradiadas foram filtradas em de papel de filtro.

2 - A determinação do carbono presente nos extratos é feita de acordo com a bibliografia (TEDESCO *et al.*, 1995). Foram pipetados 10 mL do extrato filtrado para um erlenmeyer de 125 mL, adicionando 2 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, na concentração de $0,066 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 10 mL de H_2SO_4 concentrado e 50 mL de água destilada. Adicionaram-se três gotas de solução indicadora de Ferroin, preparadas com quantidades de 0,37 g de o-fenantrolina e 0,17 g de FeSO_4 em 25 mL de água destilada. Em seguida, os extratos preparados foram titulados com sulfato ferroso amoniacal – sal de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), na concentração de $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Os valores de carbono presente na biomassa microbiana foram calculados a partir das seguintes Equações (6 e 7):

$$C_{I,NI} = \frac{(V_b - V) \cdot M \cdot 3 \cdot 1000 \cdot (\text{vol.extrator})}{(\text{vol.extrato}) \cdot P_{Solo}} \quad (\text{Equação 8})$$

$$C_{mic} = \frac{C_I - C_{NI}}{K_c} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde: C_I é a concentração de C da amostra irradiada; C_{NI} é a concentração de C da amostra não irradiada; C_{mic} é a concentração de C-biomassa microbiana no solo –

CBMS ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de C no solo); V_b é o volume titulado do branco (mL); V é o volume titulado da amostra (mL); M é a molaridade do sulfato ferroso amoniacal ($0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); constante 3 é o resultado de relação entre o número de mols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ que reage com Fe^{+2} ($1/6$), multiplicado pelo número de mols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ que reage com o C ($3/2$), multiplicado pela massa atômica do C; constante 1000 é o fator de conversão de unidade; P_{solo} é o peso do solo (g); K_c é igual a 0,33, fator de correção para o método de irradiação-extração de CBMS.

5.2.5.2. Carbono Orgânico e Massa Orgânica Total

A análise do carbono orgânico total (COT) e da massa orgânica total (MOT) consiste na oxidação da matéria orgânica pelo dicromato de potássio em meio ácido, empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do ácido sulfúrico. O excesso de dicromato após a oxidação é titulado com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (sal de Mohr).

De acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo, 2ª edição, 1997 (EMBRAPA), para a realização da análise, utilizou-se aproximadamente 20 g de solo, que foi triturado em gral e passado em peneira de 80 mesh. Pesou-se 0,5 g do solo triturado e o mesmo foi colocado em um frasco erlenmeyer de 250 ml. Adicionou-se 10 mL da solução de dicromato de potássio 0,8 M.

Colocou-se em um tubo de ensaio de 25 mm de diâmetro e 250 mm de altura cheio de água na boca do erlenmeyer, funcionando este como condensador. O frasco foi aquecido em placa elétrica durante 5 minutos. Após esfriar, juntou-se 80 mL de água destilada, medida com proveta, 2 mL de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina. Titulou-se com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 M até que a cor azul desaparecesse, cedendo lugar à verde. Anotou-se o número de mililitros gastos para cálculos posteriores (Equação 10).

$$\text{Cálculo} = C \text{ (g/kg)} = (40 - \text{volume gasto}) \times f \times 0,6 \quad (\text{Equação 10})$$

onde $f = 40/\text{vol. sulfato ferroso gasto na titulação do branco}$

A percentagem de massa orgânica é calculada multiplicando-se o resultado do carbono orgânico por 1,724. Este fator é utilizado em função de se admitir que, na composição média do húmus, o carbono participa com 58%.

5.2.5.3. Umidade Atual

Foi adotada a metodologia da Embrapa, presente no Manual de Métodos de Análise de Solo, 2º edição, 1997 (EMBRAPA), para o procedimento do cálculo do teor de umidade atual das amostras de solo puro e solo+húmus submetidas ao ensaio de biodegradação.

Colocou-se 5,0 gramas da amostra sem sua estrutura deformada em uma cápsula de alumínio numerada e de peso conhecido. A amostra foi pesada e transferida para a estufa com controlador de temperatura de 0 a 200 °C, marca FANEM, modelo 002CB; Laboratório de Controle de Efluentes – DE – UFRRJ a 105-110°C, deixando nesta condição durante 24 horas. Após isso a amostra foi retirada da estufa e colocada em dessecador com cloreto de cálcio anidro, para esfriar e pesada na balança Mettler AE 50, sensibilidade de 0,0001 g (Equação 11).

Cálculo de teor de Umidade Gravimétrica = $100(a - b)/b$ (Equação 11)

Onde a = amostra úmida e b = amostra seca.

5.2.5.4. pH

Para a análise do pH do solo foi adotado o procedimento sugerido no Manual de Métodos de Análise de Solo, 2º edição, 1997 (EMBRAPA). Colocou-se 10 mL de solo em um bécher de 250 mL previamente limpo, seco e identificado, e em seguida adicionou-se 25 mL de água destilada, agitou-se a amostra com um bastão de vidro e após uma hora de repouso verificou-se o pH através do Potenciômetro, marca HANNA, modelo HI8514, LABEQ/UFRRJ. O aparelho foi ligado 30 minutos antes da utilização e devidamente calibrado com as soluções padrões de pH 4,00 e pH 7,00.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 - Preparo das blendas de PEBD/TPS/Quitosana e TPS/Quitosana

O desenvolvimento das blendas de polietileno de baixa densidade/amido plastificado com glicerol/quitosana – PEBD/TPS/Q (A_i) e de amido plastificado com glicerol/quitosana, TPS/Q (B_i), com variação da proporção de quitosana foi realizado no misturador Thermo Scientific, modelo PolyLab QC, de acordo com as condições mencionadas na metodologia e estão apresentadas sob a forma de gráficos a seguir.

As Figuras 35 e 36 apresentam os gráficos de torque em função do tempo das blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) e de TPS/Q (B_i). Os dados de torque permitiram avaliar o processo de mistura.

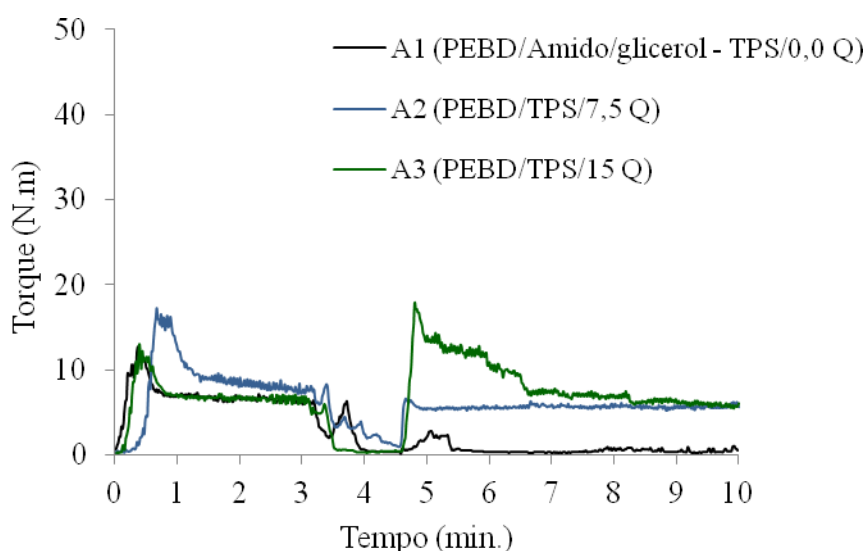


Figura 35. Curvas de toque das blendas de PEBD/TPS/Q, para as diferentes composições das misturas.

Pode-se verificar pela Figura 35 que as curvas de torque das blendas de PEBD/TPS/Q só apresentaram mudanças significativas entre partir da adição da quitosana (após 05 minutos de mistura). A presença da quitosana manteve os valores de torque mais elevados (curvas de torque de A₂ e A₃) até o final do processo de mistura, quando comparados com a curva de torque de A₁. No final do processo de mistura as curvas de torque de A₂ e A₃ se igualaram. Esse comportamento foi relacionado com a dificuldade de dispersar o amido e a quitosana na matriz de PEBD, apesar de ter sido

considerada a hipótese de interação entre o amido e a quitosana, acarretando no aumento dos valores de torque.

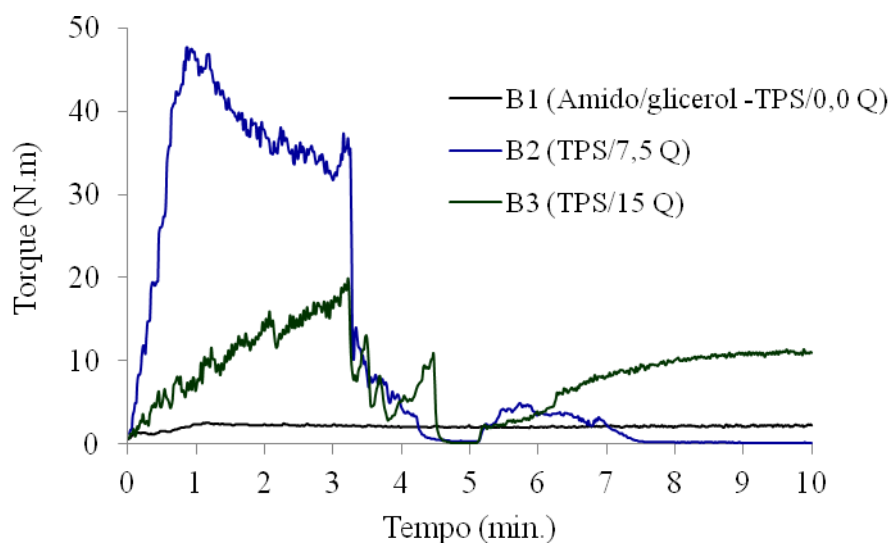


Figura 36. Curvas de toque das blendas de TPS/Q, para as diferentes composições das misturas.

As blendas de TPS/Q (Figura 36) apresentaram o processo de plastificação do amido (amido/glicerol) diferenciado das blendas de PEBD/TPS/Q. O comportamento diferenciado apresentado pelas duas figuras, no início do processo de mistura mostra que a presença do PEBD auxiliou na plastificação do amido.

A ausência do PEBD provocou a elevação dos valores de torque das misturas (B₂ e B₃) antes mesmo da adição da quitosana. As curvas de torque para as blendas de TPS/Q apresentaram comportamento totalmente diferente entre si, com B₁ (amido/glicerol) apresentando valores de torque baixos e constantes. No entanto, a adição de 7,5% de quitosana (B₂) provocou a diminuição do torque para valores menores do que B₁, nos últimos minutos do processo de mistura. Esse comportamento foi atribuído ao aumento da plastificação do amido com a adição dessa quantidade de quitosana, devido à uma maior interação entre ambos.

O aumento da quantidade de quitosana para 15,0% provocou um aumento dos valores de torque a partir do tempo 6', confirmando a possível interação existente entre esses polímeros. De acordo com Pelissari, 2009, a combinação entre possíveis cátions existentes nas moléculas de quitosana e as cargas opostas do amido, faz com que essas moléculas sejam compatíveis umas com as outras.

No caso da blenda B₃, o comportamento mecânico foi bastante semelhante à amostra B₂. O valor de torque inicialmente foi alto, porém decaiu após a adição de quitosana. É interessante notar que houve uma alteração no valor do módulo no decorrer do processo, com o sensível aumento do valor de torque a partir do tempo 6,0 minutos. É possível atrelar tal fato à massa, em excesso, de quitosana, com a mesma atuando como carga de enchimento e contribuindo para o aumento do módulo de rigidez.

Para fins de composição final da blenda de TPS/Q ficou evidente que a amostra Branco 2 (7,5% de quitosana) em relação a massa total, apresentou melhores resultados, sendo, portanto, um indicativo de que esta é a composição ideal para a confecção desta blenda.

6.2 - Caracterização dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana

Os materiais puros foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios-X (DRX).

6.2.1. FTIR dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana

A Figura 37 apresenta os espectros dos materiais puros, antes de serem processados: PEBD, amido e quitosana.

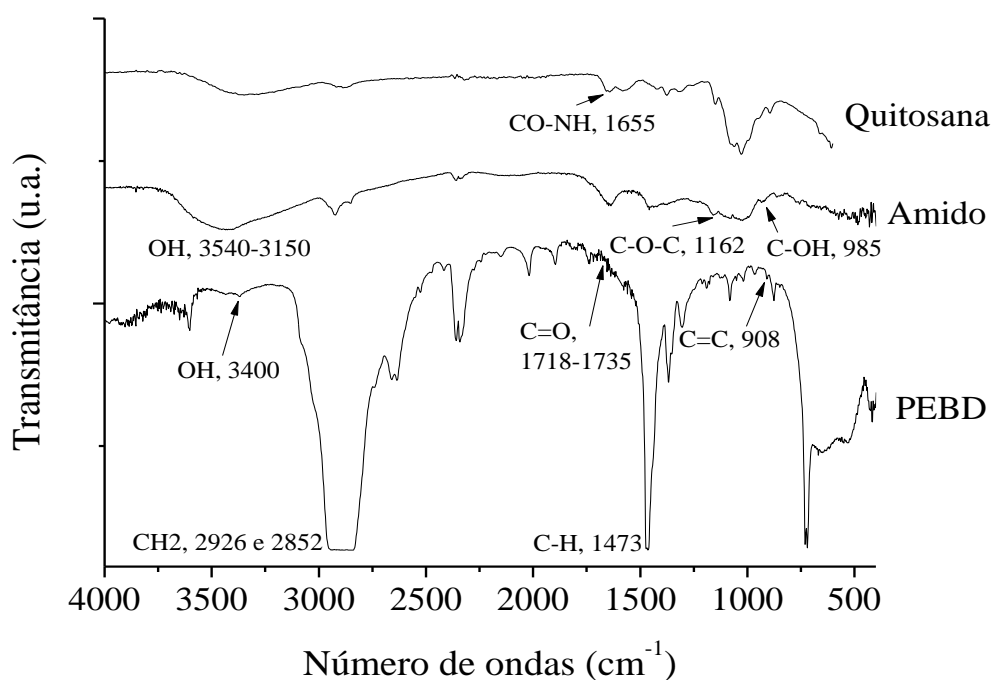


Figura 37. Espectros de FTIR dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana

As bandas presentes no espectro de FTIR do PEBD, próximas a 2926 e 2852 cm^{-1} foram atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de grupos C-H, respectivamente. Já as bandas em torno de 1473 e 1464 cm^{-1} e 731 e 719 cm^{-1} foram atribuídas à vibração e deformação angular de grupos C-H (CH_2), cristalinos e amorfos, respectivamente. A banda em 908 cm^{-1} , referente a ligações C=C de grupos vinila, se mostrou bem atenuada (QUENTAL *et al.*, 2005; FRAGA, 2010).

Além das bandas características do polietileno, o espectro do PEBD também apresentou duas pequenas bandas, próximas de 1718 cm^{-1} e 1735 cm^{-1} , características de grupos carbonila e também uma em 3400 cm^{-1} , a qual foi relacionada ao grupamento hidroxila. Ambas foram atribuídas ao processo de degradação química do polímero durante o seu processamento por fusão.

O espectro de FTIR do amido apresentou as bandas características entre 3150-3540 cm^{-1} , atribuída a deformação axial de grupos O-H “associada”. Já as bandas referentes a deformação de ligações C-H (deformação axial assimétrica e simétrica), em torno de 2926 e 2852 cm^{-1} , respectivamente, se mostraram bem atenuadas, devido à poucas ligações desse tipo. Entre 1637-1459 cm^{-1} verificou-se a banda característica a deformação axial de C-C de anel e em 1217 cm^{-1} a banda referente a deformação axial de C-O. As bandas duplas bem atenuadas, em torno de 985 cm^{-1} , atribuídas ao

estiramento do grupo C-OH são relacionadas ao grupamento C-O-C anel glicopiranosose. As bandas que estão situadas entre 1162 e 1081 cm^{-1} são atribuídas ao grupamento C-O-C de ligação glicosídica α -1,4. A banda média em torno de 1637 cm^{-1} é atribuída a presença de H_2O no amido. As bandas em 1371 e 1420 cm^{-1} são atribuídas à deformação das ligações CH_2 e CH , e as bandas em torno de 1019 e 1028 cm^{-1} são atribuídas a vibração de grupos C-H de cadeias amorfas e cristalinas, respectivamente (MIRANDA & CARVALHO, 2011; RAMIREZ, 2011; LIMA *et al.*, 2012).

Em relação a quitosana pura foi identificada uma única banda, em torno de 3400 cm^{-1} , que confirma a desacetilação da quitina e a obtenção da quitosana (transformação de grupos CO-NH em NH_2). A banda em torno de 1655 cm^{-1} foi atribuída a deformação angular de carbonila de grupamentos amida (CO-NH), além da banda de deformação axial de grupamentos carbonila aparecer em torno de 1720 cm^{-1} . As bandas entre 1158 e 1078 cm^{-1} foram atribuídas a estrutura de polissacarídeos (C-O-C) da quitosana. Também pode-se verificar uma banda intensa em torno de 1655 - 1575 cm^{-1} , a qual foi atribuída a grupos N-H, da quitosana (BARROS *et al.*, 2006; ASSIS & BRITO, 2008).

A Figura 38 apresenta o gráfico das razões entre bandas possíveis de sofrer variações dos polímeros puros PEBD, amido e quitosana.

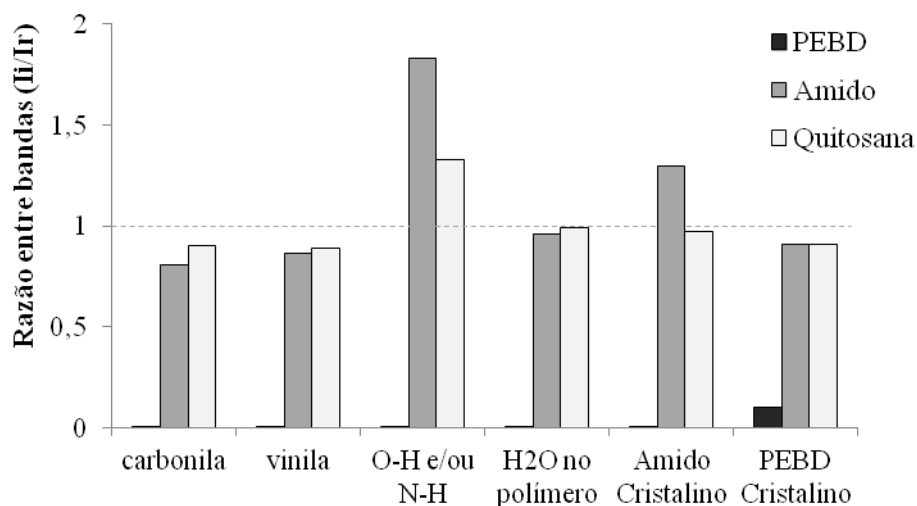


Figura 38. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH, H_2O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD e amido, medidas nos polímeros puros: PEBD, amido e quitosana.

Pode-se observar pela figura que o polietileno de baixa densidade apresentou os índices (razões entre bandas) quase nulos, quando comparados com os índices

apresentados pelo amido e quitosana. Esse comportamento foi relacionado à maior probabilidade dessas bandas estarem presentes nos polímeros biodegradáveis. Somente o índice característico de cristalinidade do polímero sintético (PEBD) apresentou algum valor significativo. Também pode ser observado que os índices de grupos O-H e N-H associados e de amido cristalino se apresentaram bastante significativos, confirmando a presença desses grupos e a cristalinidade do amido.

6.2.2 - Curvas de DRX dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana

A Figura 39 apresenta os difratogramas dos materiais puros (PEBD, amido e quitosana).

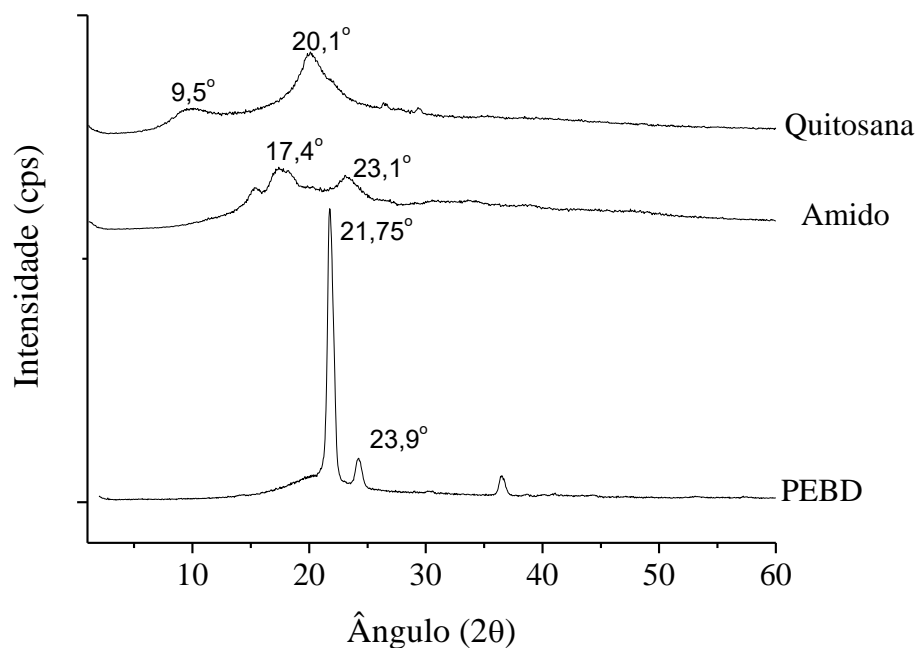


Figura 39. Curvas de DRX dos materiais puros: PEBD, amido e quitosana

O difratograma do PEBD apresenta dois picos bastante intensos e finos, em torno de 21,75 e 23,9° (2θ), indicando que o polietileno é semicristalino, mesmo na presença de possíveis ramificações, que provavelmente influenciam na cristalinidade desse material (REDIGHIERI, 2006).

Os resultados da análise de difração de raios-X (DRX) do amido e da quitosana mostraram ambos os materiais com baixa cristalinidade, com os difratogramas apresentando mais de um único pico de raios-X bastante alargados, em

aproximadamente $17,4^\circ$ e $23,1^\circ(2\theta)$ para o amido e $9,5^\circ$ e $20,1^\circ(2\theta)$ para a quitosana. De acordo com Lima *et al.*, 2012, o amido de milho também apresenta três picos de intensidade e um grau de cristalinidade em torno de 32%. A quitosana apresenta também mais de um pico de cristalinidade bastante alargados, confirmando sua tendência de baixa cristalinidade, em torno de 25,0%.

6.3. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Quitosana e TPS/Quitosana antes do ensaio de biodegradação

As blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) e TPS/Q (B_i) foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dissipada (MEV/EDS). Dentre as caracterizações serão referenciadas as blendas antes de serem utilizadas no ensaio de biodegradação.

6.3.1. FTIR das blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) e TPS/Q (B_i)

A Figura 40 apresenta os espectros das blendas de PEBD/TPS/Q (A_i).

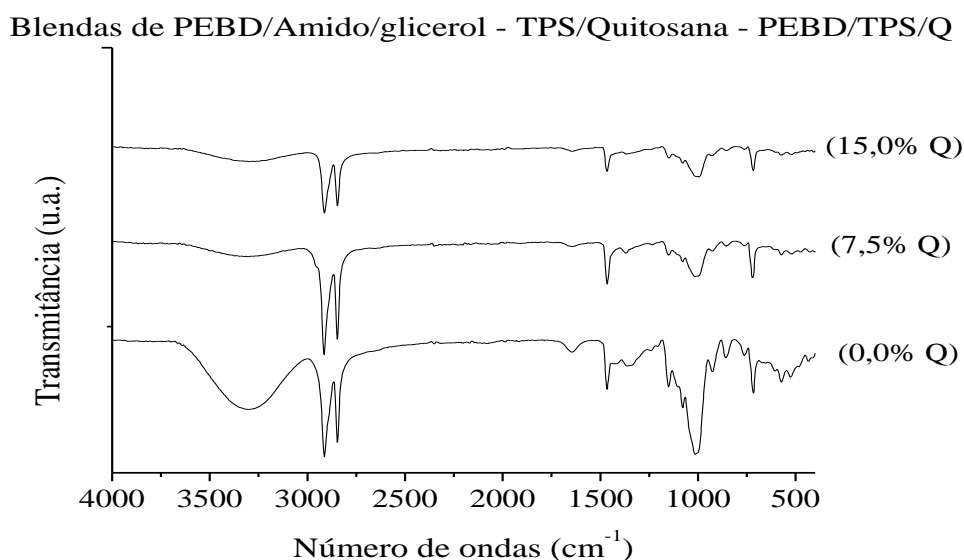


Figura 40. Espectros de FTIR das blendas de PEBD/TPS/Q – A_i, antes do ensaio de biodegradação.

Pode-se verificar por estes espectros que as blendas apresentaram as mesmas bandas características dos polímeros puros, porém com variação de suas intensidades, de acordo com as composições das misturas e interações entre os polímeros, como verificado pela banda entre 3150-3540 cm^{-1} , atribuída a deformação axial de grupos O-H “associadas”, presente na mistura sem quitosana e que diminui consideravelmente de intensidade na presença de quitosana. Esse comportamento foi relacionado a possível interação entre os grupamentos O-H associados do amido e os grupamentos N-H ou (CO-NH) da quitosana. Outra banda que diminuiu de intensidade é a banda de água presente no amido, que pode ter interagido com as cadeias de quitosana.

O aumento do teor de quitosana na blenda também acarretou em uma ligeira diminuição da banda de 1730 cm^{-1} normalmente atribuída ao estiramento da carbonila (C=O), bem como a banda de 1250 cm^{-1} que pode ser atribuída à deformação do $-\text{NH}_3^+$ (COSTA JR. e MANSUR, 2008).

A análise de FTIR também foi utilizada para fazer um estudo comparativo das blendas antes e após o ensaio de biodegradação, a partir da variação das bandas mais características de PEBD e amido. A Figura 41 apresenta o gráfico comparativo das razões das bandas mais características das blendas de PEBD/TPS/Q em relação a banda de referência, antes do ensaio de biodegradação, obtidas pela equação 4.

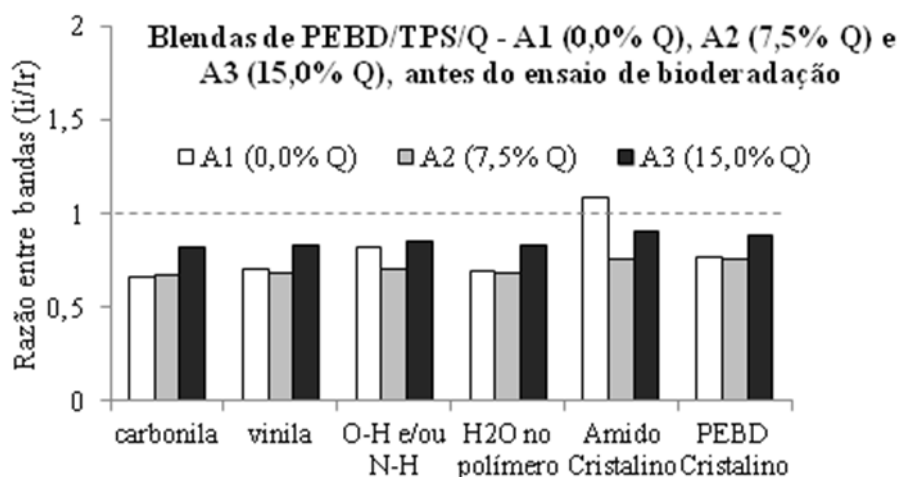


Figura 41. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H₂O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD e amido, medidas nas blendas de PEBD/TPS/Q.

Pode-se verificar pela figura que a técnica de FTIR foi sensível o suficiente para verificar que todas as amostras das blendas de PEBD/TPS/Q apresentaram grupamentos carbonila com valores de absorbância menores do que os valores da banda de referência, indicando que durante o processamento das misturas, a possível oxidação das cadeias ocorreu em quantidades bem pequenas, somente aumentando com o aumento da quantidade de quitosana.

A presença dos grupamentos vinila foi atribuída principalmente aos grupamentos de término das cadeias de PEBD durante a polimerização do etileno (esta é uma característica das cadeias de polietileno de baixa densidade). Os grupamentos vinila também foram atribuídos ao processo de degradação das cadeias amido ou quitosana durante o processamento. Este comportamento foi maior com o aumento da quantidade de quitosana na mistura.

Foi possível observar também que a presença da quitosana diminuiu significativamente a cristalinidade das cadeias de amido, porém aumentou as cadeias cristalinas de PEBD, à medida que aumentou a proporção de quitosana na mistura. Este comportamento leva à conclusão da ocorrência de maior interação preferencial entre o amido e a quitosana, como já observado por outros pesquisadores (PELLISSARI, 2009).

A Figura 42 apresenta os espectros de FTIR das blendas de TPS/Quitosana (TPS/Q) - B_i.

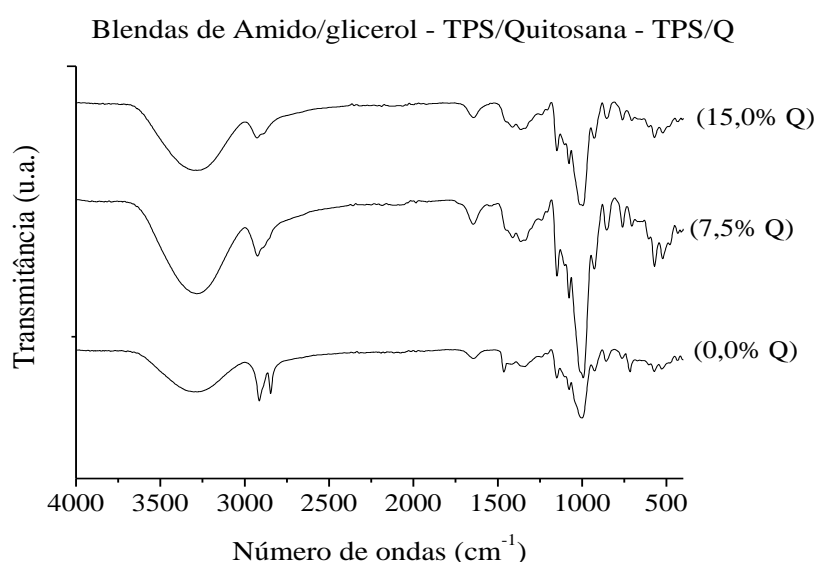


Figura 42. Espectros de FTIR das blendas de TPS/Q – B_i, antes do ensaio de biodegradação.

Pode-se observar por esta figura que os espectros das blendas de TPS/Quitosana apresentaram as bandas mais características dos seus polímeros de origem. Estes espectros foram utilizados para fazer um estudo comparativo das blendas, a partir da variação das bandas mais características de PEBD e amido. A Figura 43 apresenta o gráfico comparativo das razões das bandas mais características das blendas de TPS/Q em relação a banda de referência, antes do ensaio de biodegradação, obtidas pela equação 4.

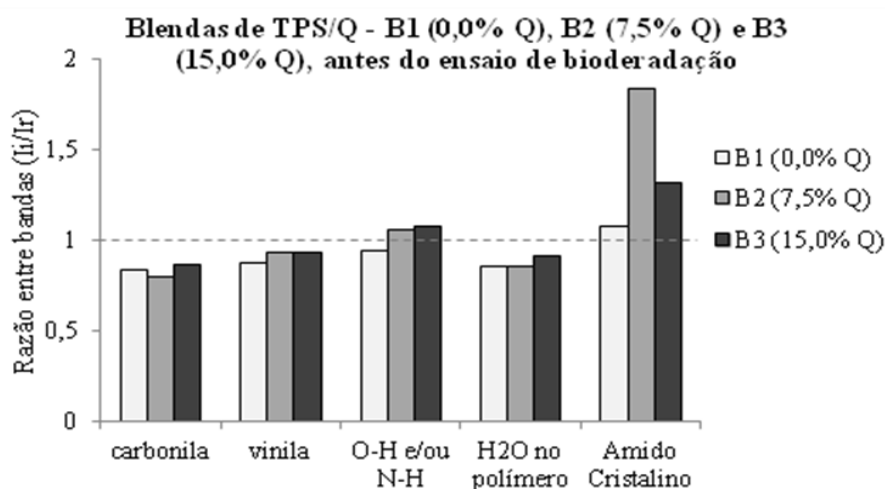


Figura 43. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H₂O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do amido, medidas nas blendas de TPS/Q.

Pode-se observar pelos valores da Figura 42 que da mesma maneira que ocorreu para as blendas de PEBD/TPS/Q, a adição de 15,0% de quitosana ao TPS intensificou os comportamentos observados nas misturas de uma maneira geral. Além disso, pode-se observar que a adição de 7,5% de quitosana ao TPS aumentou a intensidade da banda de OH e/ou N-H, como já era esperado, pela presença desses grupamentos nos dois polímeros.

Também pode-se verificar o aumento da quantidade de grupamentos vinílicos e de cadeias cristalinas do amido, em função das interações entre os dois polímeros. Porém, o aumento da proporção de quitosana (15,0%) não influenciou significativamente nas intensidades das cadeias cristalinas do amido. A Figura 43 também apresenta molécula de água ligada ao amido, favorecida pela presença da quitosana.

6.3.2. Curvas de DRX das blendas de PEBD/TPS/Q – A_i e de TPS/Q - B_i

A Figura 44 apresenta as curvas de DRX das blendas de TPS/Quitosana (TPS/Q) (B_i).

A curva de DRX da blenda TPS/Q (0,0% Q) apresentou os picos de cristalinidade bem mais intensos do que as blendas contendo 7,5 e 15,0% de quitosana. Este resultado demonstra que a presença da quitosana e a possível interação da mesma com o amido favoreceu a possível formação de uma blenda amorfa, ocorrendo a diminuição da cristalinidade das blendas.

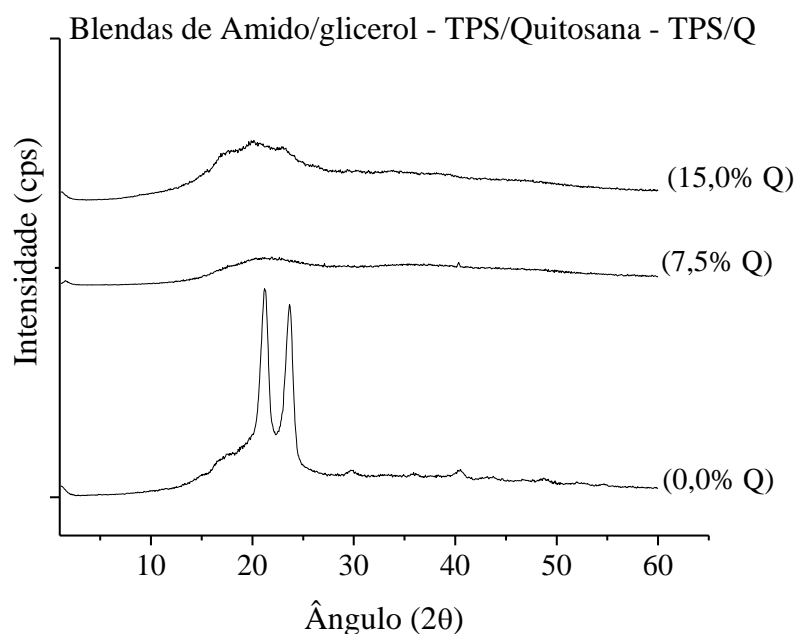


Figura 44. Curvas de DRX das blendas de TPS/Q – B_i, antes do ensaio de biodegradação.

A Figura 45 apresenta as curvas de DRX das blendas de PEBD/TPS/Quitosana (PEBD/TPS/Q) (A_i)

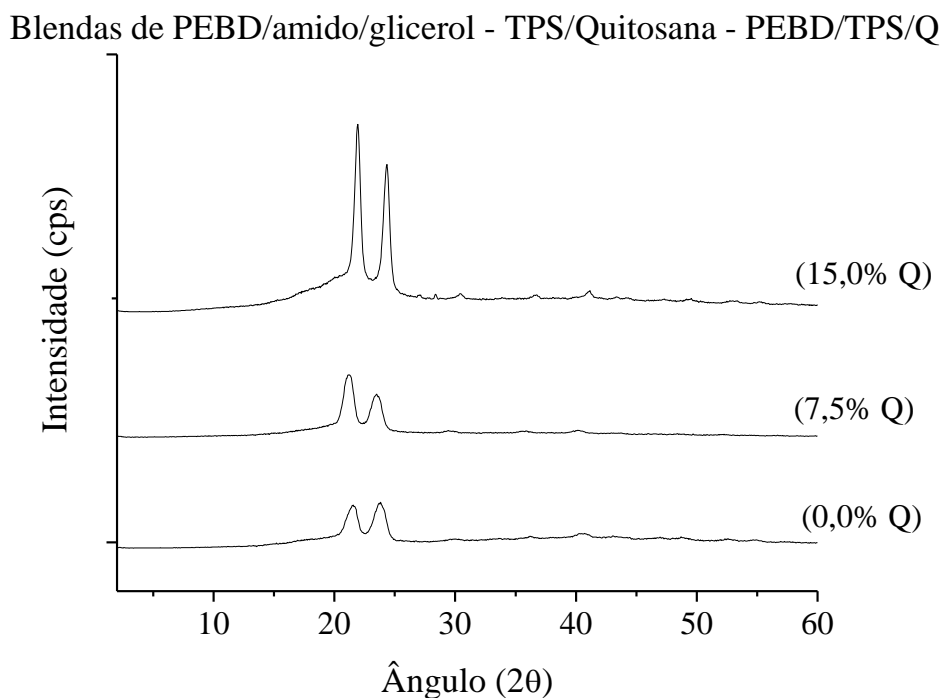


Figura 45. Curvas de DRX das blendas de PEBD/TPS/Q – A_i, antes do ensaio de biodegradação.

Todas as blendas de PEBD/TPS/Q apresentaram os picos de cristalinidade referente ao PEBD, porém pode-se verificar pelas curvas de DRX que as blendas sem quitosana (0,0% Q) e contendo 7,5%, em massa, de quitosana, apresentaram os picos de cristalinidade com intensidades menores do que as blendas compostas com 15,0% de quitosana. Esse comportamento demonstra que a presença da quitosana influenciou na ordenação das cadeias de PEBD e amido, acarretando em maior cristalinidade da blenda.

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

6.3.3. Análise de microscopia eletrônica de varredura - MEV das blendas de PEBD/TPS/Q – A_i e de TPS/Q - B_i

As Figuras 46-48 apresentam as micrografias das blendas de PEBD/TPS/Q antes do processo de biodegradação.

Pode-se verificar pelas micrografias que as blendas de PEBD/TPS/Q apresentaram segregação de fases do amido na matriz de PEBD, principalmente para a blenda A₁ (PEBD/TPS/Q – 0,0% Q) (Figura 45). A presença da quitosana causou uma melhoria na dispersão do amido na matriz de PEBD, porém o aumento da proporção na mistura causou maior deformação na morfologia da matriz. Este comportamento pode ser observado nas Figuras 46 e 47, respectivamente.



Figura 46. Micrografia de SEM da Amostra 1 (PEBD/TPS/Q – 0,0% Q) antes do ensaio de biodegradação

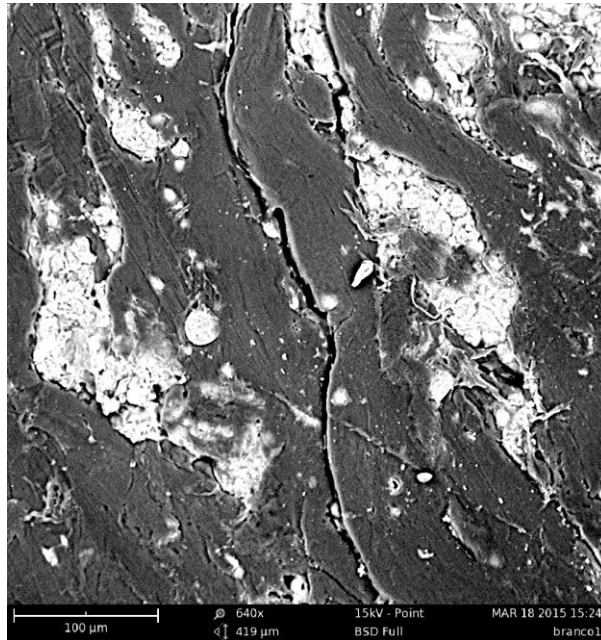


Figura 47. Micrografia de SEM da Amostra 2 (PEBD/TPS/Q – 7,5% Q) antes do ensaio de biodegradação

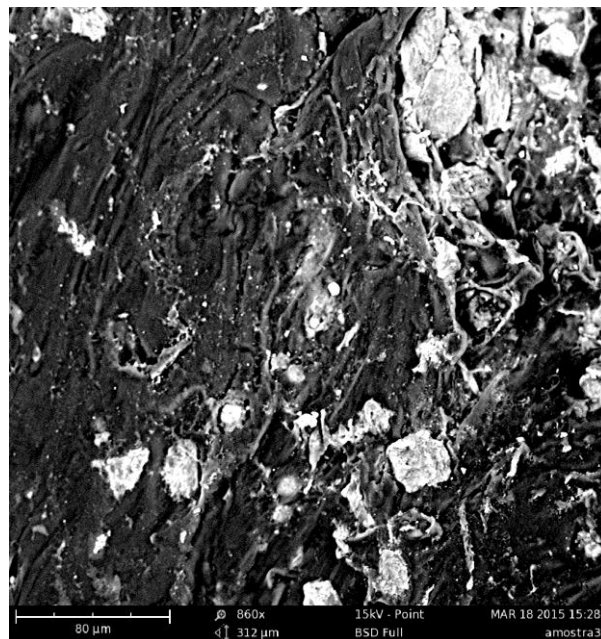


Figura 48. Micrografia de SEM da Amostra 3 (PEBD/TPS/Q – 15,0% Q) antes do ensaio de biodegradação

As Figuras 49-51 apresentam as micrografias das blendas de TPS/Q antes do processo de biodegradação.

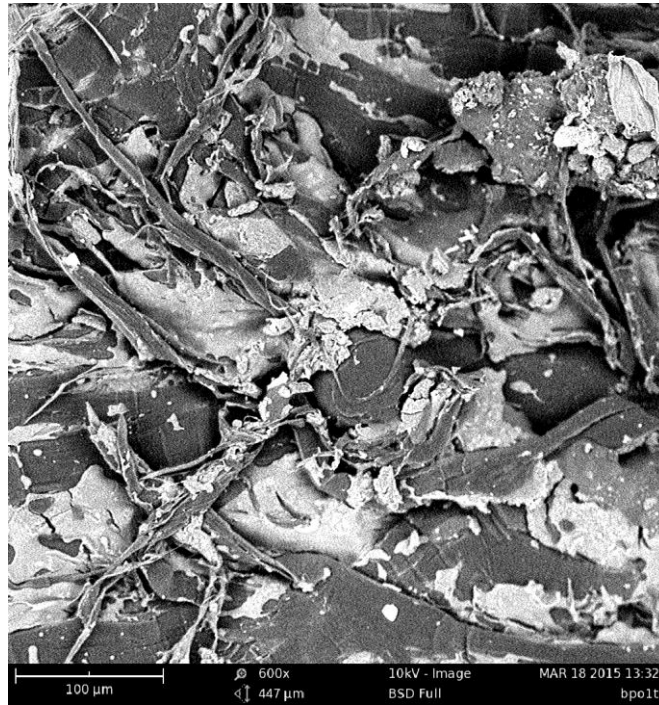


Figura 49. Micrografia de SEM do Branco 1 (TPS/Q – 0,0% Q) antes do ensaio de biodegradação

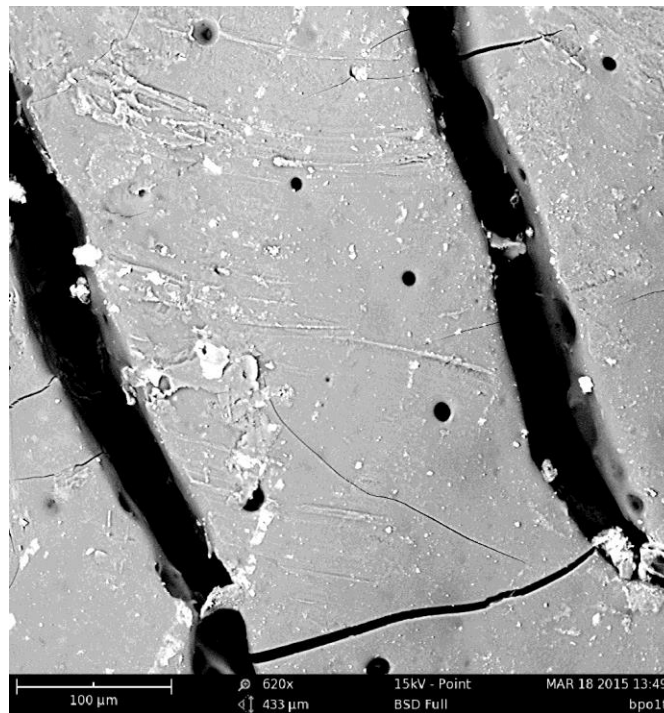


Figura 50. Micrografia de SEM do Branco 2 (TPS/Q – 7,5% Q) antes do ensaio de biodegradação

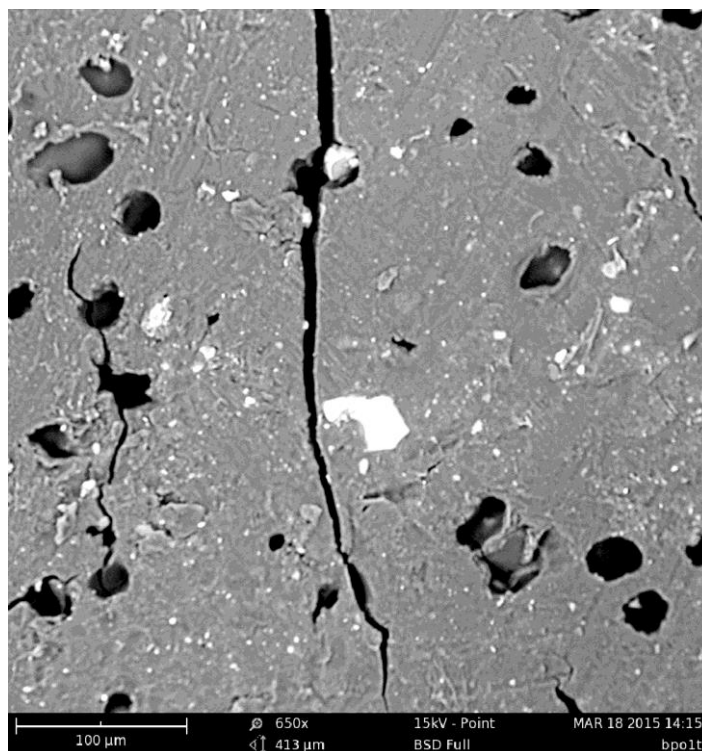


Figura 51. Micrografia de SEM do Branco 3 (TPS/Q – 15% Q) antes do ensaio de biodegradação

Pode-se verificar por essas micrografias que a presença da quitosana tornou a mistura mais homogênea, comprovando a interação entre os dois polímeros, como verificado pelas curvas de DRX, com a blenda contendo 7,5% apresentando uma maior homogeneidade.

6.4 Ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Quitosana e TPS/Quitosana

6.4.1 – Dados Climáticos do Município de Nilópolis no período de setembro/2014 e janeiro/2015

Nilópolis apresenta um típico clima tropical tendo maior índice pluviométrico no verão do que no inverno. A classificação do clima de acordo com a Köppen e Geiger é Aw (Tropical de Savana), onde a primeira letra indica a característica geral do clima da região, constituindo o indicador do grupo climático e a segunda letra, minúscula, estabelece o tipo de clima dentro do grupo, e denota as particularidades do regime

pluviométrico. Em Nilópolis a temperatura média foi de 23,4 °C e 1290 mm foi o valor da pluviosidade média anual.

As amostras ficaram expostas no período compreendido entre os dias 12/09/2014 até 22/01/2015. A Figura 52 apresenta a variação pluviométrica e de temperatura no município de Nilópolis durante o ano de 2014. O mês mais seco foi Julho e teve 39 mm de precipitação. O mês de Janeiro/2014 foi o mês com maior precipitação, apresentando uma média de 179 mm.

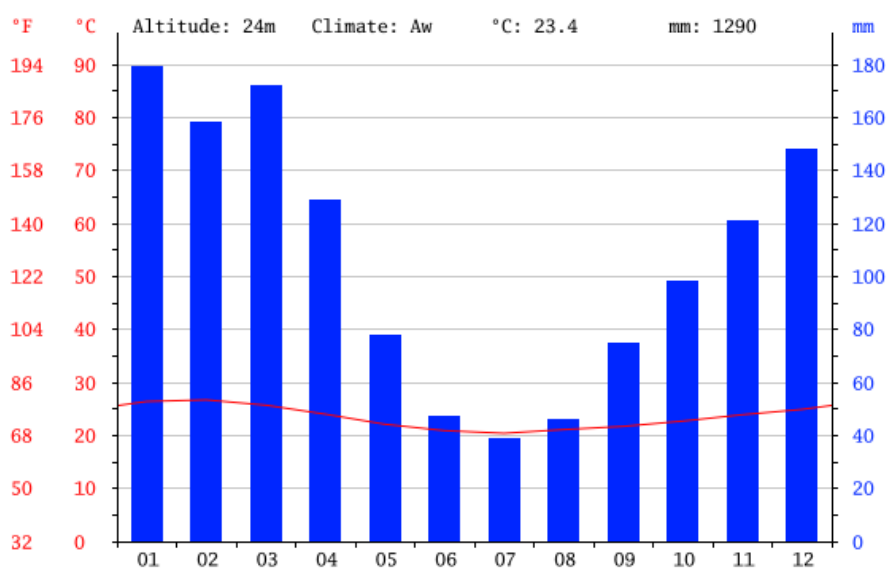


Figura 52. Variação Pluviométrica e de temperatura no município de Nilópolis/2014. (Fonte: <http://pt.climate-data.org/location/4042/>, acessado em 05/05/2015, as 12:30).

A Figura 53 mostra apenas a variação de temperatura no município ao longo do ano de 2014. Fevereiro foi o mês mais quente do ano com uma temperatura média de 26,7 °C. A média de temperatura mais baixa de todo o ano foi em Julho, com 20,4 °C. A diferença de precipitação entre o mês mais seco e o mês mais chuvoso foi de 140 mm. As temperaturas médias, durante o ano, variaram 6,3 °C.

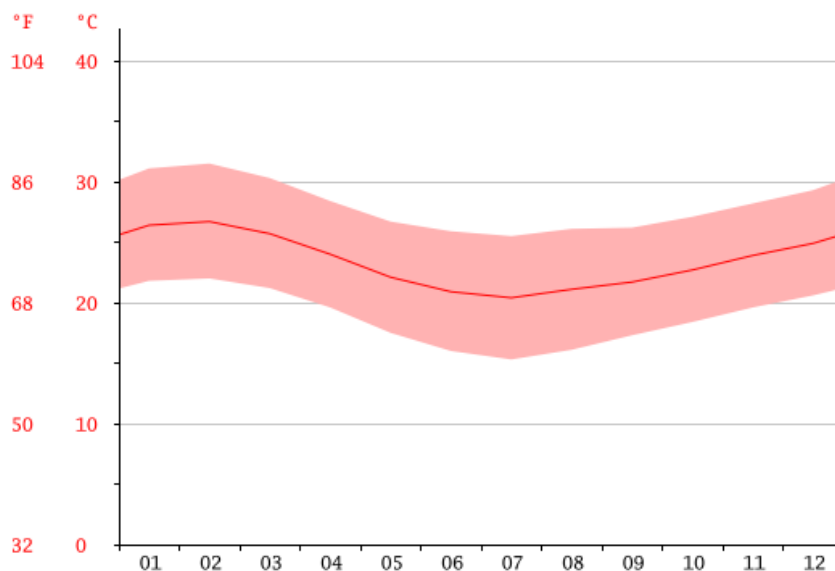


Figura 53. Variação de temperatura no município Nilópolis/2014. (Fonte: <http://pt.climate-data.org/location/4042/>, acessado em 05/05/2015, as 12:38).

O período de análise ocorreu durante um aumento de temperatura e pluviosidade e tal fato pode ter contribuído sensivelmente para o processo de biodegradação da amostra, tendo em vista que o aumento de calor e umidade podem favorecer o crescimento e proliferação de microrganismos.

A média das massas iniciais das amostras das blendas de PEBD/TPS/Q usadas no ensaio de biodegradação foi igual a 0,9775 gramas e a massa de solo puro (SP) usada no ensaio foi de 60 gramas, portanto a razão entre a média das massas iniciais das blendas e a massa de solo puro utilizado no ensaio foi igual a 61,38/1. Todos os resultados obtidos foram influenciados pela relação entre essas massas.

6.4.2. Resultados obtidos com o ensaio de biodegradação.

As Figuras 54 e 55 apresentam as fotos das blendas de PEBD/TPS/Q biodegradadas no período de 10, 40, 70, 100 e 130 dias de ensaio, em solo puro (SP) e em solo+húmus (SH), respectivamente.

As blendas de TPS/Q sofreram total processo de biodegradação em todo o período de ensaio, ao contrário das blendas de PEBD/TPS/Q. Os dois tipos de solo (SP e SH) foram analisados em todos os períodos de ensaio (10, 40, 70, 100 e 130 dias), e em todos eles as amostras foram totalmente biodegradadas. Esse comportamento foi

atribuído à interação entre os polímeros componentes da mistura (amido e quitosana) e a relação mássica entre eles, com uma quantidade bem maior do amido em relação a quantidade de quitosana, conforme descrito na metodologia. O amido é o mais susceptível dos polímeros componentes das blendas ao processo de biodegradação.

Solo puro (SP)
A1 – PEBD/TPS/Q (0% Q)



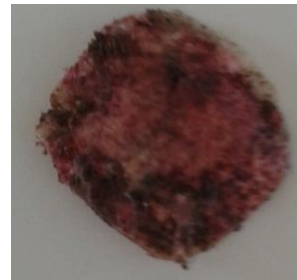
Antes do ensaio de biodegradação



10 dias de ensaio



40 dias de ensaio



70 dias de ensaio



100 dias de ensaio



130 dias de ensaio

A2 – PEBD/TPS/Q (7,5% Q)



Antes do ensaio de biodegradação



10 dias de ensaio



40 dias de ensaio



70 dias de ensaio



100 dias de ensaio



130 dias de ensaio

A3 – PEBD/TPS/Q (15,0% Q)



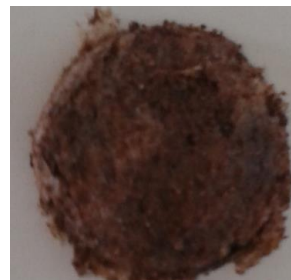
Antes do ensaio de biodegradação



10 dias de ensaio



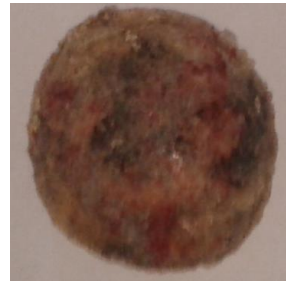
40 dias de ensaio



70 dias de ensaio



100 dias de ensaio



130 dias de ensaio

Figura 54. Fotos das blendas de PEBD/TPS/Q após o ensaio de biodegradação, nos períodos de 0, 10, 40, 70, 100 e 130 dias, no solo puro (SP).

As fotos da Figura 54 comprovaram que a superfície de todas as amostras das blendas de PEBD/TPS/Q, em diferentes proporções de quitosana ficaram mais frágeis e quebradiças, e sofreram biodegradação durante o período de ensaio. Pode-se visualizar o aparecimento de crescimento de fungos e até a mudança da coloração das amostras, dependendo do tempo de ensaio. Essa degradação pode ser confirmada pela perda de massa das amostras.

A utilização do solo compostado (solo+húmus) influenciou mais no processo de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, como pode ser observado pelas fotos das amostras biodegradadas no período de 70 dias de ensaio.

**Solo+húmus (SH)
A1 – PEBD/TPS/Q (0% Q)**



Antes do ensaio de biodegradação



10 dias de ensaio



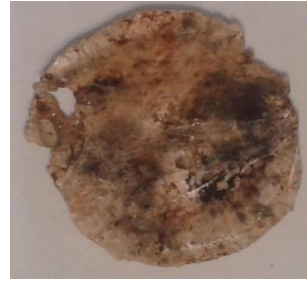
40 dias de ensaio



70 dias de ensaio



100 dias de ensaio



130 dias de ensaio

A2 – PEBD/TPS/Q (7,5% Q)



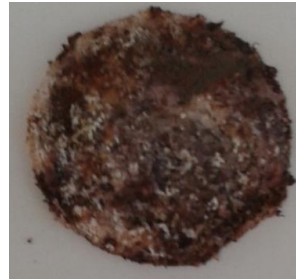
Antes do ensaio de biodegradação



10 dias de ensaio



40 dias de ensaio



70 dias de ensaio



100 dias de ensaio



130 dias de ensaio

A3 – PEBD/TPS/Q (15,0% Q)

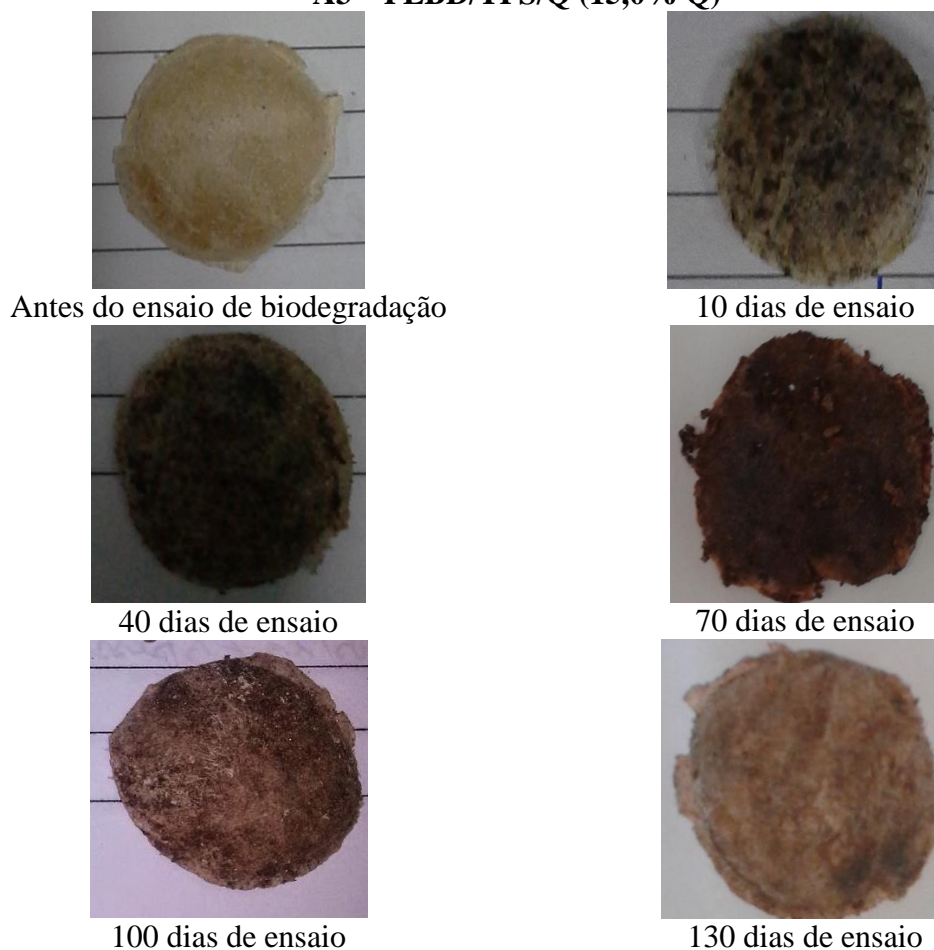


Figura 55. Fotos das blendas de PEBD/TPS/Q após o ensaio de biodegradação, nos períodos de 0, 70, 100 e 130 dias, no solo+húmus (SH).

Como visualizado na Figura 55 as blendas submetidas ao solo+húmus também se apresentaram mais quebradiças e sofreram biodegradação na superfície, dependendo do tempo de ensaio. Também se observou um maior estado de biodegradação para as amostras contendo 7,5% de quitosana, após 70 dias de ensaio, nos dois tipos de solo.

A presença do glicerol aumentou o caráter hidrofílico da blenda, acarretando em um material menos resistente á umidade. De acordo com o estudo de Pelissari, 2009 a quitosana possui excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e é relativamente mais hidrofóbica do que o amido, além de possuir um caráter antimicrobiano, embora esse polímero seja considerado biodegradável. Contudo, a sua atividade antimicrobiana torna-se desprezível, quando se encontra retida em filmes insolúveis, sem possibilidade de interagir com microrganismos.

No presente trabalho a ação antimicrobiana da quitosana não foi observada, pois nos processos de mistura por fusão não houve a necessidade de dissolver a quitosana em meio aquoso (solução ácida), portanto os grupos NH₂ não sofreram protonação, o que justifica a ausência de atividade antimicrobiana.

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises de concentração de carbono de biomassa microbiana (C-mic), de carbono orgânico total (COT) e de massa orgânica total (MOT) dos solos: puro (SP) e solo+húmus (SH) antes do ensaio de biodegradação.

Pode-se verificar pelos resultados apresentados na Tabela 5 que, como já esperado, os valores das concentrações de carbono de biomassa microbiana, carbono orgânico total e massa orgânica total do solo compostado com húmus são ligeiramente mais altos do que os valores do solo puro. Este comportamento está relacionado com a carga de biomassa adicionada ao solo puro antes de utilizá-lo no ensaio de biodegradação.

Tabela 5. Resultados de carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) dos solos antes do ensaio de biodegradação.

Amostras de Solo	Tempo (dias)	Carbono biomassa microbiana (C-mic) µg/g	C orgânico total (COT) g/ kg	Massa orgânica Total (MOT) g/kg
SP	0	406	23,4	40,4
SH	0	682	37,2	64,1

Os solos (SP e SH) foram analisados após o ensaio de biodegradação para verificação da variação das concentrações do carbono de biomassa microbiana (C-mic), do carbono orgânico total (COT) e da massa orgânica total (MOT).

As Tabelas 6 e 7 apresentam todos os resultados de perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q, e de concentrações de carbono orgânico total (COT) e de carbono de biomassa microbiana (C-mic) do solo puro e do solo+húmus, obtidos após o ensaio de biodegradação.

Tabela 6. Resultados de perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q, e de carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT), do solo puro (SP), após o ensaio de biodegradação.

Solo puro (SP)					
Amostra	Tempo (dias)	Perda de Massa (%)	Carbono biomassa microbiana (C-mic) µg/g	C orgânico total (COT) g/ kg	Massa orgânica Total (MOT) g/kg
Solo Puro	0	0	406	23,40	40,40
B1	10	100	433	22,50	38,80
B2	10	100	436	25,00	43,10
B3	10	100	718	22,60	39,00
A1	10	0,03	455	26,10	45,00
A2	10	7,00 (+)	255	23,90	41,20
A3	10	2,60 (+)	261	3,60	6,20
B1	40	100	49	11,50	19,80
B2	40	100	33	7,60	13,10
B3	40	100	267	6,90	11,90
A1	40	15,33	52	5,10	8,80
A2	40	17,38	276	11,50	19,80
A3	40	14,06	215	8,90	15,30
B1	70	100	263	32,50	56,00
B2	70	100	218	28,40	49,00
B3	70	100	291	22,00	37,90
A1	70	40,14	618	27,00	46,50
A2	70	34,25	348	30,20	52,10
A3	70	33,63	436	29,70	51,20
B1	100	100	648	15,50	26,70
B2	100	100	481	13,00	22,40
B3	100	100	751	10,30	27,80
A1	100	34,22	557	14,00	24,10
A1.1	100	48,58	697	24,50	42,20
A1.2	100	34,27	567	28,30	48,80
A2	100	39,99	633	11,20	19,30
A2.1	100	34,86	948	27,40	47,20
A2.2	100	31,93	976	28,10	48,40
A3	100	31,03	427	15,10	26,00
A3.1	100	46,39	697	23,90	41,20
A3.2	100	42,86	621	27,00	46,50
B1	130	100	521	17,50	30,20
B2	130	100	661	14,40	24,80
B3	130	100	615	28,60	49,30
A1	130	43,03	539	19,20	33,10
A2	130	50,12	1081	17,60	30,30
A3	130	33,28	661	16,80	29,00

Onde: A_i – PEBD/TPS/Q (1 - 0%; 2 - 7,5% e 3 - 15,0%); B_i – TPS/Q (1 - 0%; 2 - 7,5% e 3 - 15,0%)

A Tabela 6 mostra que a perda de massa de todas as blendas de PEBD/TPS/Q, em solo puro variou 29,32%, em média, porém avaliando as blendas que se diferenciam na proporção de quitosana pode-se observar que blenda sem quitosana (A_1 - 0% Q) apresentou uma média 30,8% de perda de massa. A blenda A_2 , que contém 7,5% de quitosana (7,5% Q) diminuiu em 28,79%, em média, das massas iniciais das amostras, pois a amostra com 10 dias de ensaio ganhou 7,0% de massa. As blendas contendo 15,0% de quitosana (A_3 - 15,0% Q) foram as que apresentaram menor perda de massa, em torno de 28,38%. Pode-se concluir por esses resultados que somente a presença de 7,5% de quitosana alterou 2,0% na perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q no solo puro, quando comparadas às blendas obtidas na ausência de quitosana (A_1). Esse resultado foi atribuído a melhor interação entre o amido. Como visualizado na tabela e já mencionado, as blendas de TPS/Q sofreram total processo de biodegradação.

Quanto aos resultados de C-mic no solo puro (SP) pode-se observar que a concentração de carbono de biomassa microbiana diminuiu bastante no período entre 40 e 70 dias de ensaio, enquanto que as concentrações de carbono orgânico total e massa orgânica total diminuíram seus valores entre o período de 10 e 40 dias, para ambas as blendas (PEBD/TPS/Q e TPS/Q). A diminuição do C-mic pode estar relacionada a presença da quitosana, enquanto que o carbono orgânico total pode estar relacionado com o aumento da cristalinidade da superfície da blenda no período.

Tabela 7. Resultados de perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q, e de carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT), do solo+húmus (SH), após o ensaio de biodegradação.

Solo+húmus (SH)					
Amostra	Tempo (dias)	Perda de Massa (%)	Carbono biomassa microbiana (C-mic) µg/g	C orgânico total (COT) g/kg	Massa orgânica total (MOT) g/kg
Solo Puro	0	0	682	37,2	64,1
B1	10	100	279	26,4	45,5
B2	10	100	467	44,2	76,2
B3	10	100	252	16,3	28,1
A1	10	0,66	836	45,9	79,1
A2	10	1,93	506	46,7	80,5
A3	10	3,02	133	37,2	64,1
B1	40	100	136	17,0	29,3
B2	40	100	155	21,9	37,8
B3	40	100	0	15,5	26,7
A1	40	34,35	27	13,4	23,1
A2	40	17,52	206	16,4	28,3
A3	40	27,03	39	21,3	36,7
B1	70	100	572	10,0	17,0
B2	70	100	276	47,0	81,0
B3	70	100	612	20,0	34,0
A1	70	38,89	461	24,90	42,90
A2	70	30,07	1154	26,70	46,00
A3	70	37,07	427	23,00	39,70
B1	100	100	675	38,40	66,20
B2	100	100	594	42,00	72,40
B3	100	100	639	34,60	59,70
A1	100	46,13	445	31,00	53,40
A1.1	100	52,25	656	51,30	88,44
A1.2	100	64,16	654	51,30	88,44
A2	100	43,83	1169	39,10	67,40
A2.1	100	27,74	482	46,80	80,68
A2.2	100	26,12	552	51,60	88,96
A3	100	36,62	621	36,00	62,10
A3.1	100	40,47	752	51,90	89,48
A3.2	100	47,81	440	53,70	92,58
B1	130	100	448	42,80	73,80
B2	130	100	833	55,10	95,00
B3	130	100	782	43,20	74,50
A1	130	41,24	539	30,60	52,80
A2	130	40,88	1078	28,80	49,70
A3	130	42,56	781	39,60	68,30

Onde: A_i – PEBD/TPS/Q (1 - 0%; 2 - 7,5% e 3 - 15,0%); B_i – TPS/Q (1 - 0%; 2 - 7,5% e 3 - 15,0%)

A Tabela 7 mostra que as blendas de PEBD/TPS/Q apresentaram perda de massa ligeiramente maior em solo+húmus (SH) do que no solo puro (SP), como já era esperado. A média de perda de massa foi de 41,067%. As blendas sem quitosana (A₁ - 0% Q) apresentaram a perda de massa em média de 42,1% no solo+húmus. As blendas contendo 7,5% de quitosana (A₂ - 7,5% Q) apresentaram 38,3%, em média, de perda de massa. As blendas contendo 15,0% de quitosana (A₃ - 15,0% Q) apresentaram perda de massa em torno de 38,8%. Como pode ser verificado, a adição de maiores quantidades de quitosana diminuiu a perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q tanto em solo puro (SP), quanto em solo+húmus (SH). Esse comportamento pode ser atribuído a maior hidrofobicidade das cadeias de quitosana e a possível propriedade bactericida e fungicida da quitosana (MACEA *et al.*, 2015).

6.4.2.1. Gráficos com os resultados experimentais relacionando as condições dos solos com a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q

Para melhor avaliar esse comportamento da bioatividade de cada tipo de solo e das blendas após o ensaio de biodegradação foram construídos gráficos com essas variáveis.

6.4.2.2 Resultados experimentais relacionando a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q com o solo puro (SP)

As Figuras 56-59 apresentam os resultados de C-mic, COT, MOT e perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q em solo puro (SP) durante os períodos de ensaio de biodegradação de 10, 40, 70, 100 e 130 dias.

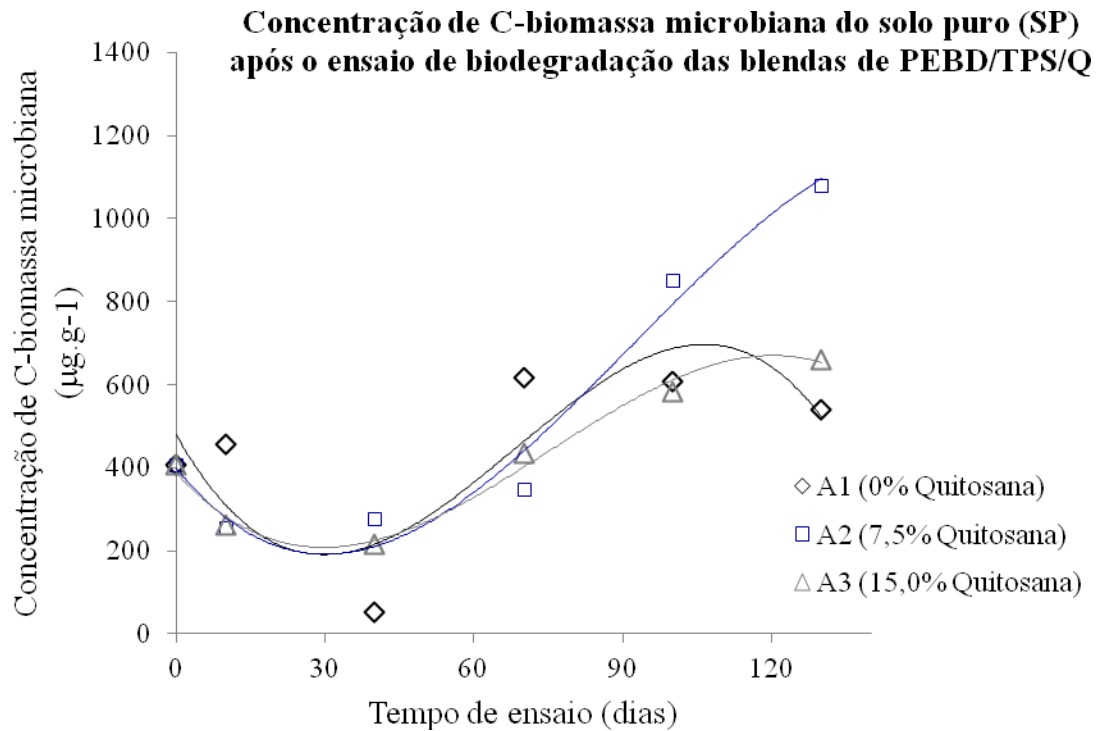


Figura 56. Resultados de C-mic do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 0 - 130 dias.

Pode-se visualizar pela figura que as blendas de todas as composições apresentaram uma diminuição na concentração de carbono de biomassa microbiana no solo, durante o período de 10-40 dias de ensaio, e que após esse período ocorre uma recuperação do solo, com o aumento do C-mic acima do valor inicial da amostra de solo. Esses resultados mostram que a biodegradação das blendas interfere na atividade microbiana do solo logo no início do período de ensaio, porém com o passar dos dias ocorreu uma recuperação desse solo, mostrado pelo aumento dos valores de C-mic após 70 dias de ensaio. Com esses resultados pode-se entender porque a análise estatística dos resultados no período escolhido não apresentou diferença significativa das variáveis dependentes, ou seja, o solo sofreu recuperação independentemente da composição das blendas de PEBD/TPS/Q e da composição do solo. Os resultados de C-mic versus tempo de ensaio, para as três composições de PEBD/TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1(SP) - y = -0,0023x^3 + 0,4605x^2 - 21,439x + 480,36$$

$$A2(SP) - y = -0,0011x^3 + 0,2958x^2 - 14,85x + 399,95$$

$$A3(SP) - y = -0,0012x^3 + 0,2792x^2 - 13,289x + 388,87$$

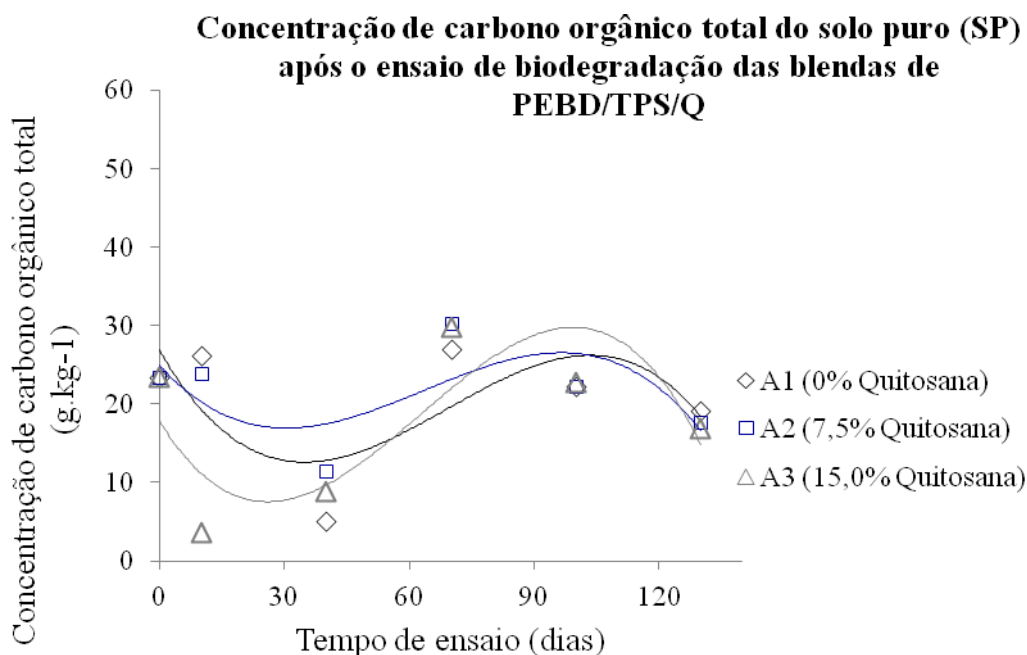


Figura 57. Resultados de COT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 0 - 130 dias.

A Figura 57 mostra com os resultados de carbono orgânico total que a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q causaram o mesmo comportamento observado com o C-mic. No entanto, se observou que a blenda contendo 7,5% de quitosana apresentou uma diminuição menos acentuada dos valores de COT. O solo puro (SP) também apresentou no final dos 130 dias os valores de carbono orgânico, ligeiramente inferiores ao valor inicial do solo puro, mostrando o comportamento de resiliência deste solo nas condições estudadas, independentemente das variáveis: composição das blendas e tempo de ensaio. Os resultados de COT versus tempo de ensaio, para as três composições de PEBD/TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1(SP) - y = -9E-05x^3 + 0,0176x^2 - 0,9215x + 26,858$$

$$A2(SP) - y = -7E-05x^3 + 0,0127x^2 - 0,5883x + 24,935$$

$$A3(SP) - y = -0,0001x^3 + 0,0212x^2 - 0,8731x + 17,884$$

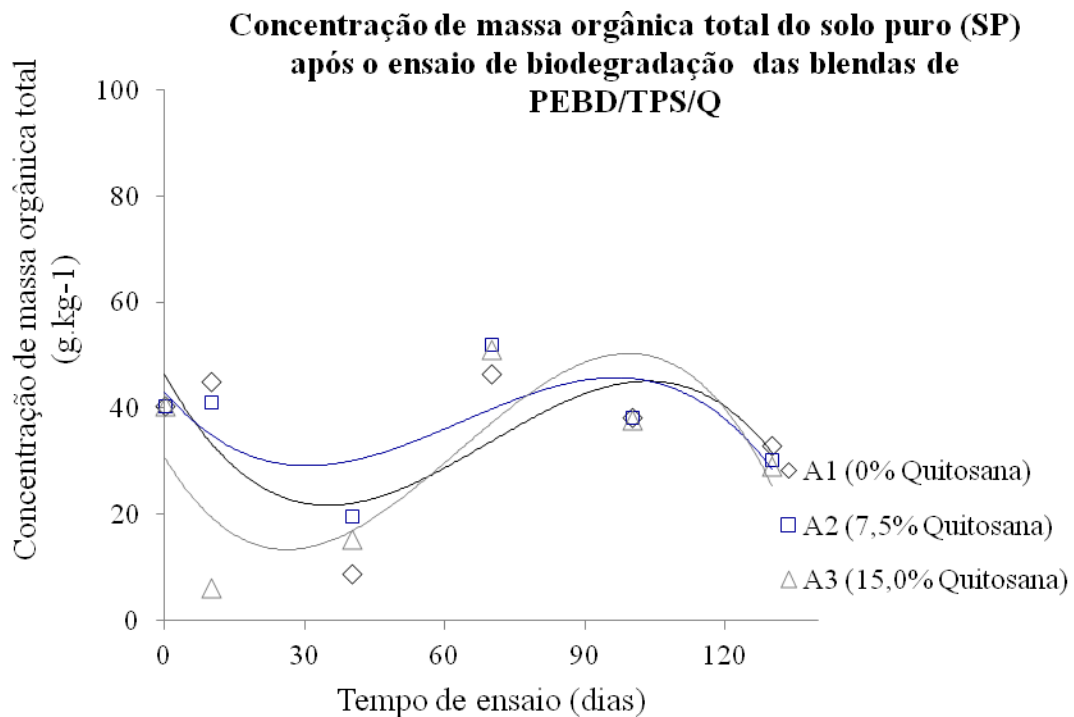


Figura 58. Resultados de MOT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 0 - 130 dias.

A Figura 58 mostra com os resultados de massa orgânica total que a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q causaram exatamente o mesmo comportamento observado com o COT. Os resultados de MOT versus tempo de ensaio, para as três composições de PEBD/TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1(SP) - y = -0,0001x^3 + 0,0304x^2 - 1,5888x + 46,342$$

$$A2(SP) - y = -0,0001x^3 + 0,022x^2 - 1,0193x + 43,037$$

$$A3(SP) - y = -0,0002x^3 + 0,0354x^2 - 1,4618x + 30,705$$

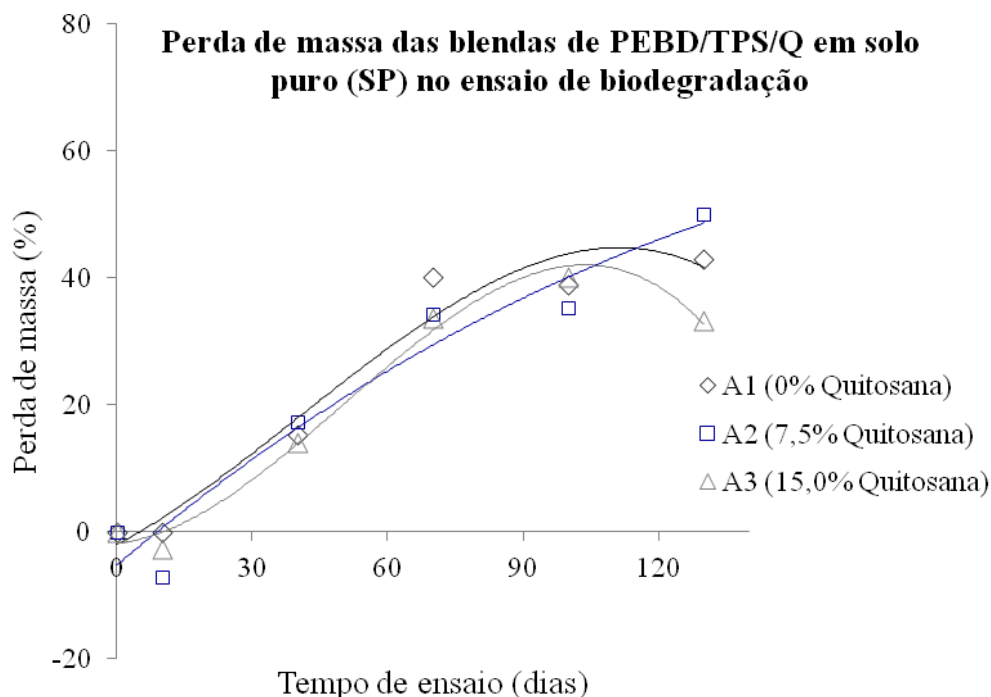


Figura 59. Resultados da perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q em solo puro (SP) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

Vemos pelas curvas da Figura 59 que as blendas contendo quitosana ganharam massa até o período de 10 dias de ensaio, e após esse período tiveram o mesmo comportamento da blenda sem quitosana (A1). Porém após 130 dias de ensaio a blenda contendo 7,5% de quitosana (A2) continua em um processo crescente de perda de massa. Os resultados de perda de massa versus tempo de ensaio, para as três composições de PEBD/TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1(SP) - y = -4E-05x^3 + 0,0046x^2 + 0,3725x - 1,9852$$

$$A2(SP) - y = 1E-06x^3 - 0,0016x^2 + 0,603x - 5,2462$$

$$A3(SP) - y = -7E-05x^3 + 0,0108x^2 + 0,0739x - 1,7899$$

As Figuras 60-63 apresentam os resultados de C-mic, COT, MOT e perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) durante os períodos de ensaio de biodegradação de 10, 40, 70, 100 e 130 dias.

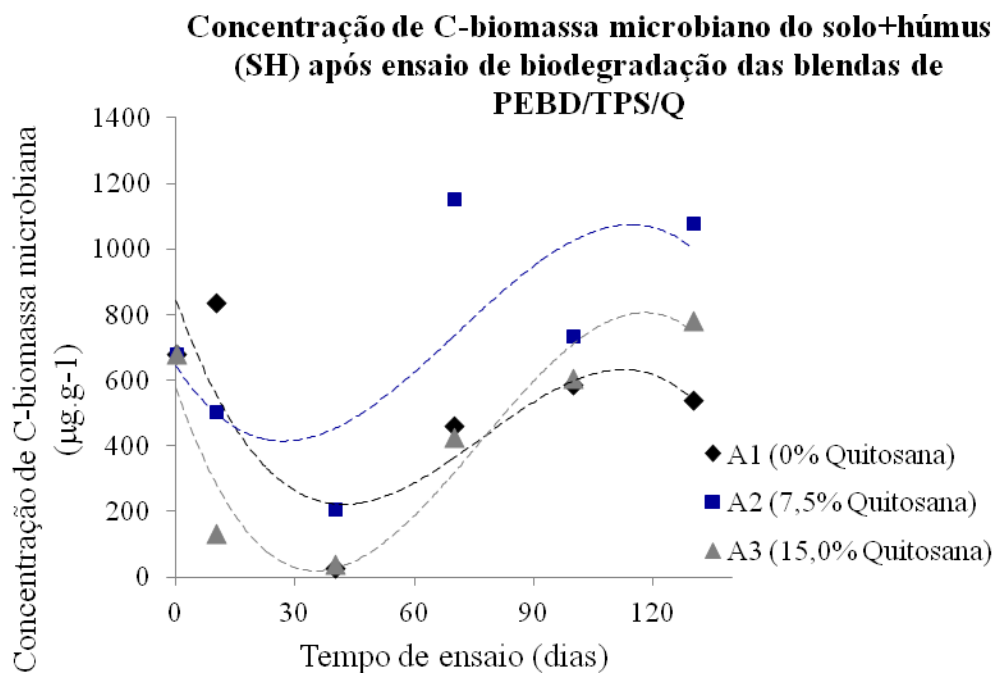


Figura 60. Resultados da C-mic das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

Pode-se observar pela figura que igualmente como os valores de carbono de biomassa microbiana do solo puro, houve uma diminuição desses valores para solo+húmus, nos primeiros dias de ensaio. Também pode ser observado que com o passar dos dias de ensaio de biodegradação, o solo+húmus recuperou a atividade microbiana. No entanto, esse comportamento variou em relação às composições das blendas, com a blenda contendo 7,5% de quitosana (A2) apresentando valores mais elevados de carbono de biomassa microbiana do que as outras blendas. Os resultados de C-mic versus tempo de ensaio, para as três composições de PEBD/TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1 - y = -0,0024x^3 + 0,55x^2 - 33,753x + 844,24$$

$$A2 - y = -0,002x^3 + 0,4195x^2 - 18,353x + 642,78$$

$$A3 - y = -0,0028x^3 + 0,6439x^2 - 35,009x + 575,05$$

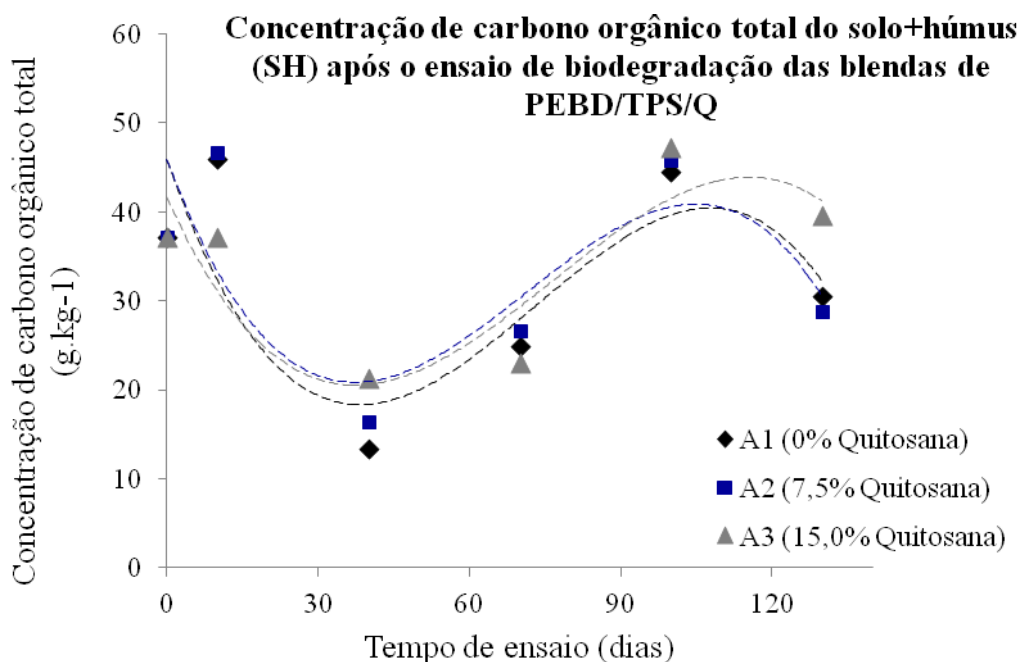


Figura 61. Resultados da COT das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

A Figura 61 mostra com os resultados de carbono orgânico total que a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q causaram o mesmo comportamento observado com o carbono de biomassa microbiano. No entanto, se obervou que as blendas não apresentaram variações significativas dependendo das composições das misturas. O solo+ húmus (SH), assim como o solo puro (SP), também apresentou no final dos 130 dias os valores de carbono orgânico ligeiramente inferiores ao valor inicial do solo puro, mostrando o comportamento de resiliência deste solo nas condições estudadas, independentemente das variáveis: composição das blendas e tempo de ensaio. Os resultados de COT versus tempo de ensaio, para as três composições de PEBD/TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1 - y = -0,0001x^3 + 0,0289x^2 - 1,6348x + 45,951$$

$$A2 - y = -0,0001x^3 + 0,0277x^2 - 1,5247x + 45,922$$

$$A3 - y = -1E-04x^3 + 0,0224x^2 - 1,2669x + 41,647$$

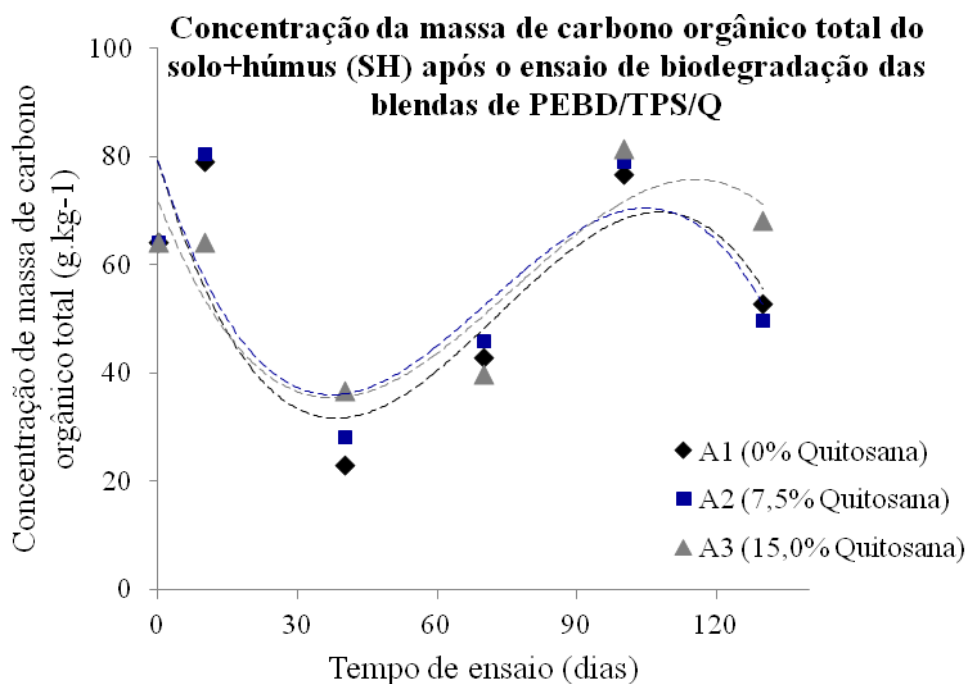


Figura 62. Resultados da MOT das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

Os resultados de massa orgânica total se mostraram bastante semelhantes ao comportamento aos resultados experimentais obtidos para carbono orgânico total. Os resultados de MOT versus tempo de ensaio, para as três composições de PEBD/TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1 - y = -0,0002x^3 + 0,0498x^2 - 2,8162x + 79,181$$

$$A2 - y = -0,0002x^3 + 0,0477x^2 - 2,6253x + 79,136$$

$$A3 - y = -0,0002x^3 + 0,0387x^2 - 2,1838x + 71,763$$

Perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) no ensaio de biodegradação

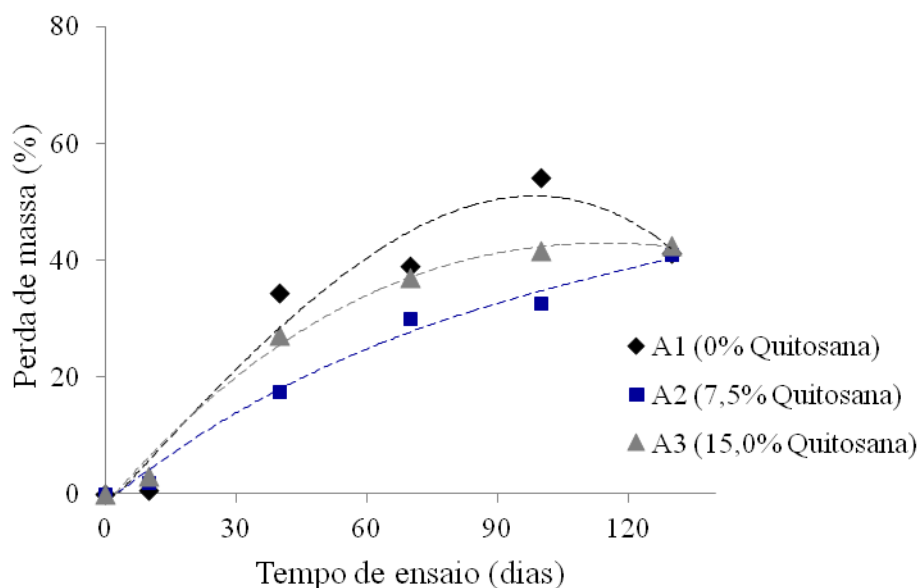


Figura 63. Resultados da perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

As blendas de PEBD/TPS/Q apresentaram perda de massa crescente, de acordo com o período de ensaio. No entanto, a blenda contendo 7,5% de quitosana apresentou os menores valores de perda de massa, ao contrário desse comportamento em solo puro, porém ainda apresenta a perda de massa em um processo de crescimento. Os resultados de perda de massa versus tempo de ensaio, para as três composições de PEBD/TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1 - y = -3E-05x^3 - 6E-05x^2 + 0,8172x - 2,4846$$

$$A2 - y = 8E-06x^3 - 0,0031x^2 + 0,5997x - 1,5993$$

$$A3 - y = 7E-06x^3 - 0,0051x^2 + 0,8767x - 2,0163$$

As Figuras 64-66 apresentam os resultados de C-mic, COT, MOT das blendas de TPS/Q em solo puro (SP) durante os períodos de ensaio de biodegradação de 10, 40, 70, 100 e 130 dias.

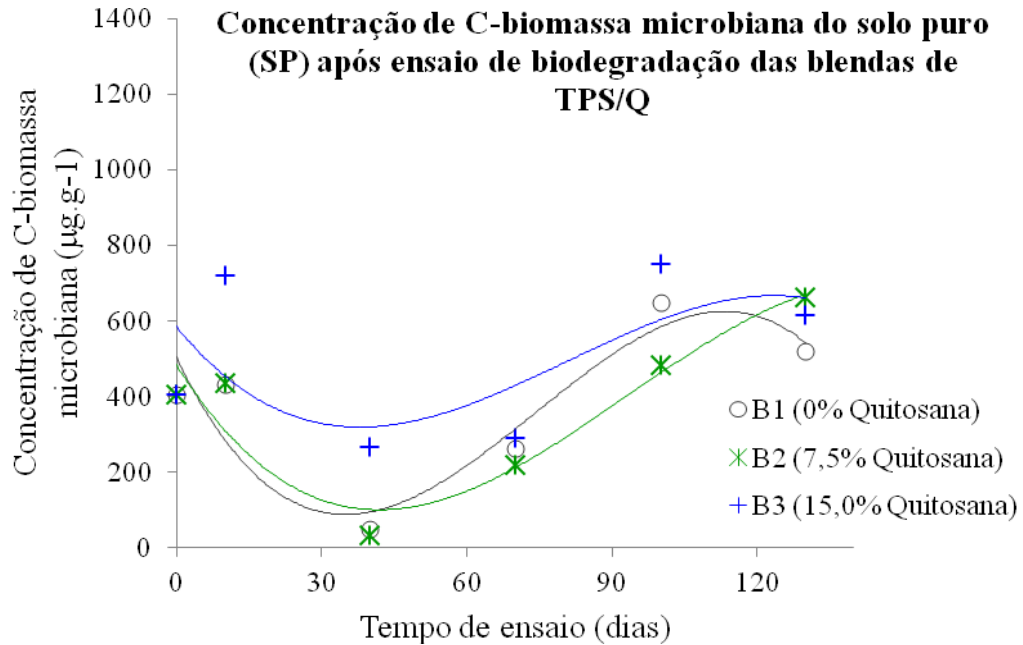


Figura 64. Resultados da C-mic das blendas de TPS/Q em solo puro (SP) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

Como observado para o solo puro após a biodegradação das blendas contendo polietileno, as blendas de Amido termoplástico/quitosana também apresentaram recuperação da atividade microbiana do solo após 70 dias de ensaio de biodegradação, independentemente da composição de cada blenda. Os resultados de carbono de biomassa microbiana versus tempo de ensaio, para as três composições de TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3^a ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1 - y = -0,0022x^3 + 0,4966x^2 - 26,538x + 503,25$$

$$A2 - y = -0,0011x^3 + 0,313x^2 - 20,31x + 483,43$$

$$A3 - y = -0,0011x^3 + 0,2695x^2 - 15,645x + 584,7$$

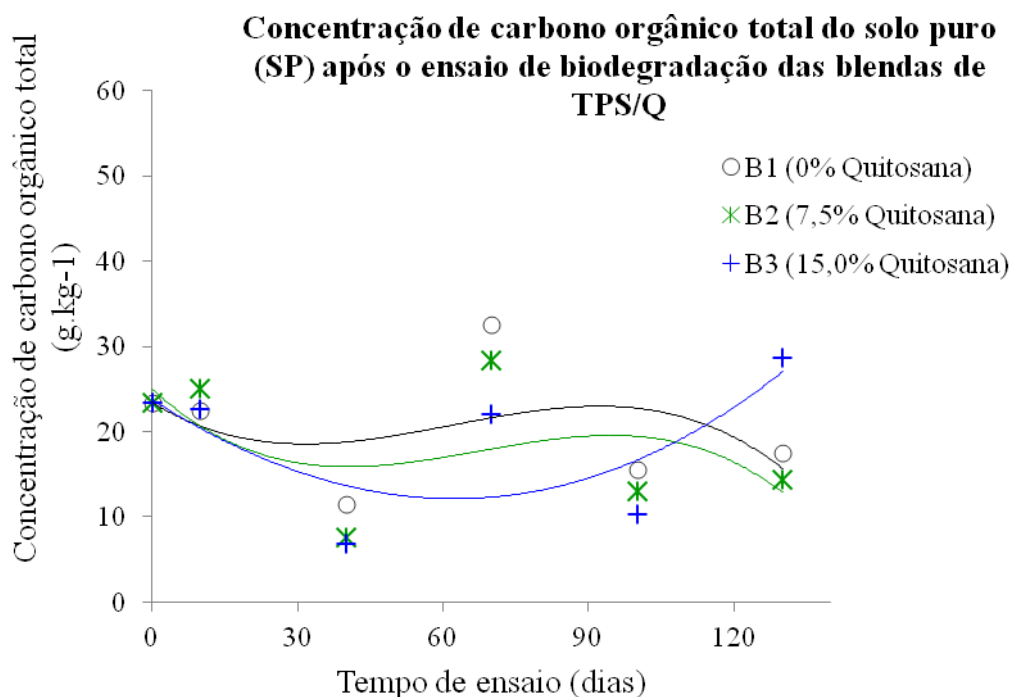


Figura 65. Resultados da COT das blendas de TPS/Q em solo puro (SP) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

Os resultados de carbono orgânico total do solo puro após a biodegradação das blendas de TPS/Q quase não sofreram diminuição no período inicial de ensaio. O aumento desses valores para períodos de ensaio acima de 70 dias também não foi de total significância. Esses resultados de carbono orgânico total versus tempo de ensaio, para as três composições de TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1 - y = -4E-05x^3 + 0,0074x^2 - 0,3485x + 23,428$$

$$A2 - y = -5E-05x^3 + 0,0093x^2 - 0,5284x + 25,034$$

$$A3 - y = 2E-06x^3 + 0,0027x^2 - 0,3654x + 23,769$$

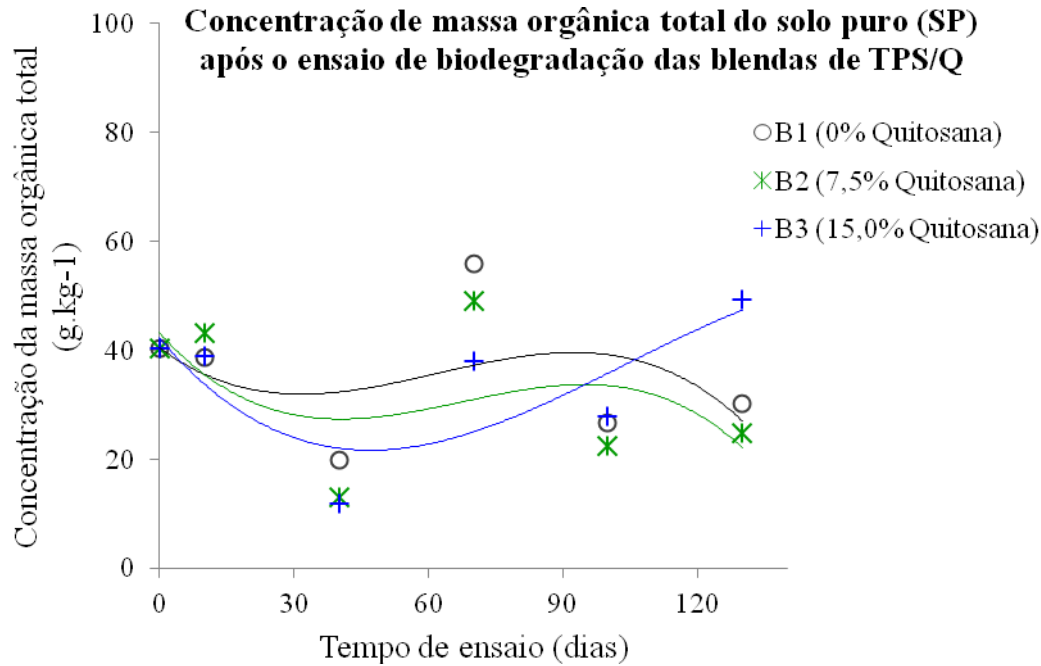


Figura 66. Resultados da MOT das blendas de TPS/Q em solo puro (SP) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

Os resultados de massa orgânica total se mostraram bastante semelhantes ao comportamento aos resultados experimentais obtidos para carbono orgânico total. Para os resultados de MOT versus tempo de ensaio, nas três composições de TPS/Q, as equações matemáticas abaixo melhor representam as curvas polinomiais de 3ª ordem.

$$A1 - y = -7E-05x^3 + 0,0128x^2 - 0,6039x + 40,439$$

$$A2 - y = -8E-05x^3 + 0,0161x^2 - 0,9133x + 43,201$$

$$A3 - y = -4E-05x^3 + 0,0134x^2 - 0,9746x + 42,28$$

As Figuras 67-69 apresentam os resultados de C-mic, COT, MOT das blendas de TPS/Q em solo+húmus (SH) durante os períodos de ensaio de biodegradação de 10, 40, 70, 100 e 130 dias.

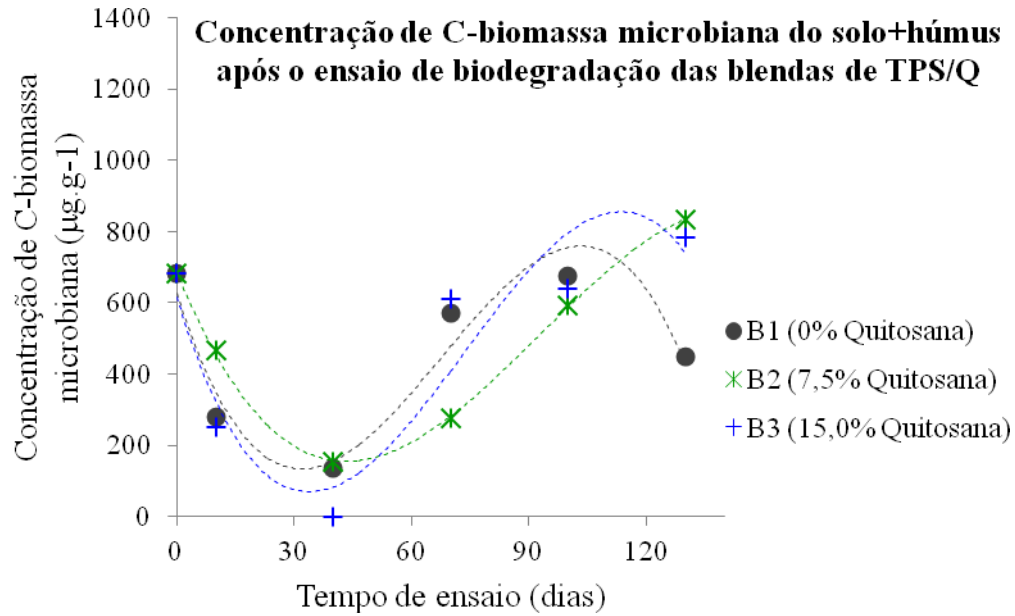


Figura 67. Resultados de C-mic das blendas de TPS/Q em solo húmico (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

No período entre 10 e 40 dias houve um decréscimo geral dos valores de carbono de biomassa microbiana. Após 40 dias as concentrações de C-mic voltaram a aumentar. Em B1 (0% de quitosana) e B3 (15% de quitosana) esses valores atingiram um pico máximo por volta dos 100 dias e depois voltou a diminuir, observando-se um comportamento oscilatório durante o experimento. Em B2, a recuperação do solo foi mais sensível, porém não houve decaimento. Os resultados de C-mic versus tempo de ensaio, para as três composições de TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1 - y = -0,0035x^3 + 0,7042x^2 - 34,422x + 627,7$$

$$A2 - y = -0,0015x^3 + 0,4125x^2 - 27,435x + 689,88$$

$$A3 - y = -0,0031x^3 + 0,688x^2 - 35,874x + 616,41$$

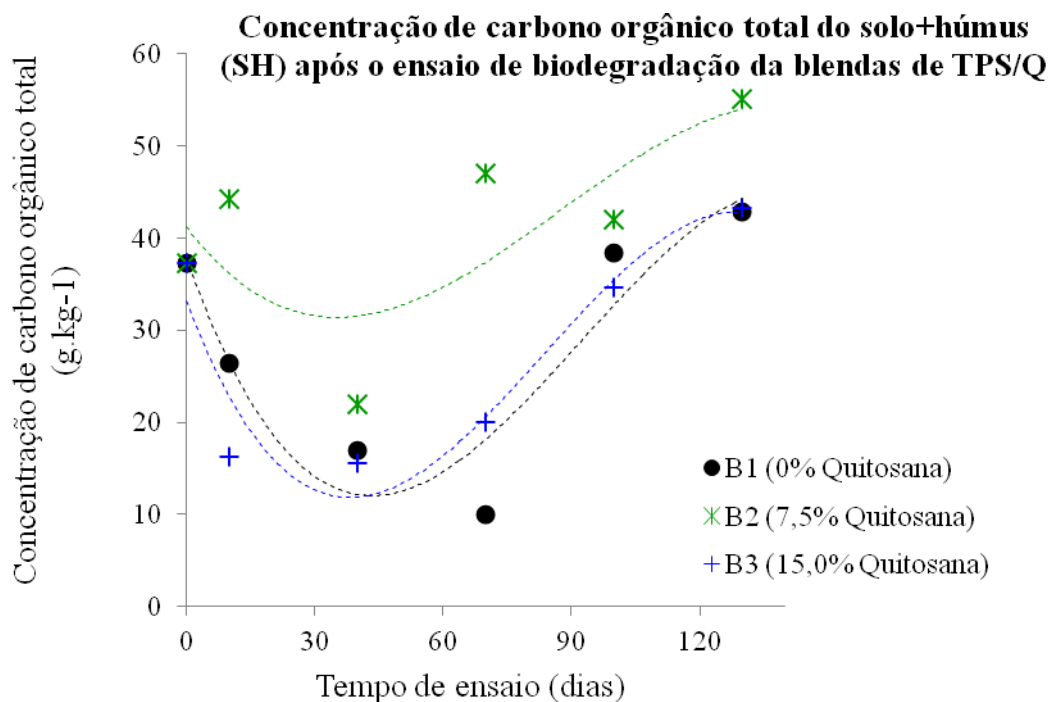


Figura 68. Resultados de COT das blendas de TPS/Q em solo húmico (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

No período entre 10 e 40 dias houve um decréscimo geral do carbono orgânico total nas amostras. Para as blendas B1 (0% de quitosana) e B3 (15% de quitosana) a diminuição dos valores de COT foi mais abrupta. A blenda B2 (7,5% de quitosana) apresentou um comportamento mais atenuado. Após 40 dias as concentrações voltaram a aumentar e apresentaram crescimento quase linear até o fim dos experimentos. O crescimento em B1 e B3 foi mais acentuado e em B2 mais sensível. Os resultados de COT versus tempo de ensaio, para as três composições de TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1 - y = -7E-05x^3 + 0,02x^2 - 1,3289x + 37,935$$

$$A2 - y = -4E-05x^3 + 0,0108x^2 - 0,6081x + 41,209$$

$$A3 - y = -8E-05x^3 + 0,021x^2 - 1,2395x + 33,2$$

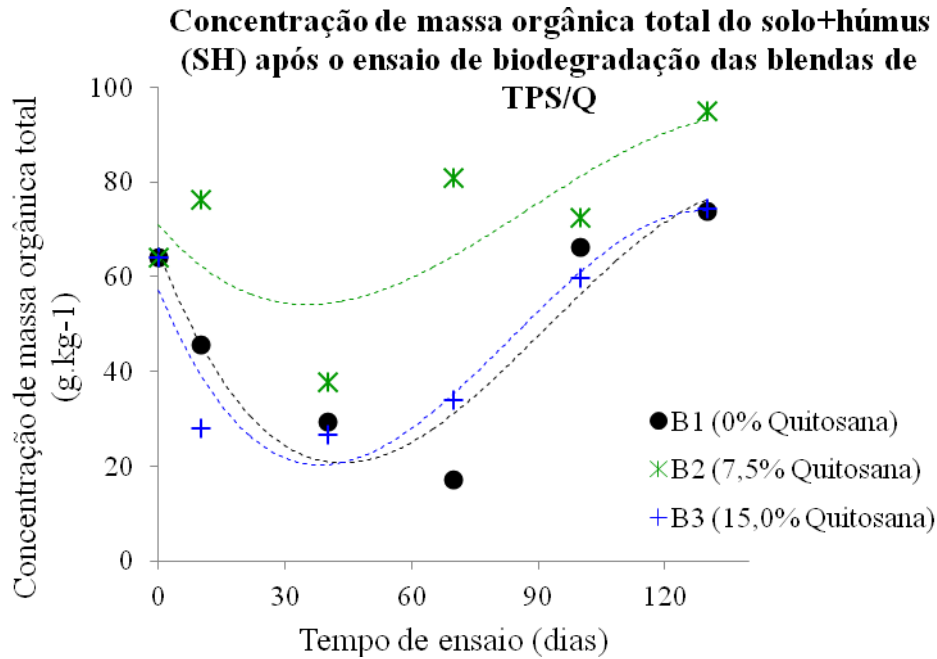


Figura 69. Resultados de MOT das blendas de TPS/Q em solo húmico (SH) após o período de biodegradação de 0 - 130 dias.

No período entre 10 e 40 dias houve um decréscimo geral da massa orgânica total para todas as blendas de TPS/Q. Para as blendas B1 (0% de quitosana) e B3 (15% de quitosana) a diminuição de massa orgânica total foi mais abrupta. A blenda B2 (7,5 % de quitosana) apresentou o mesmo comportamento de COT, com os valores de MOT amis atenuados. Após 40 dias as concentrações voltaram a aumentar e também apresentaram crescimento quase linear até o fim dos eperimentos. Os resultados de MOT versus tempo de ensaio, para as três composições de PEBD/TPS/Q, são melhor representados por curvas polinomiais de 3ª ordem, de acordo com as equações matemáticas abaixo.

$$A1 \ y = -0,0001x^3 + 0,0345x^2 - 2,292x + 65,388$$

$$A2 \ - \ y = -7E-05x^3 + 0,0185x^2 - 1,0445x + 71,013$$

$$A3 \ - \ y = -0,0001x^3 + 0,0362x^2 - 2,1423x + 57,254$$

6.4.2.3. Planejamento experimental relacionando as condições do solo com a biodegradação das blendas

O planejamento experimental foi utilizado para verificar os efeitos das variáveis: proporção de quitosana nas blendas (% Q) e o período de ensaio de biodegradação entre 70 – 130 dias, nas variáveis dependentes de resposta, ou seja, a influência da composição das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q e o tempo de biodegradação dessas blendas, na bioatividade dos solos, puro (SP) e com húmus (SH). O período de ensaio utilizado no planejamento estatístico considerou vários estudos em que o tempo de biodegradação de biopolímeros contendo amido, ficou em média de 100 dias (ARAÚJO *et al.*, 2004; GAUTAM and KAUR, 2013; MUTHUKUMAR *et al.*, 2010; RUIZ *et al.*, 2011; LOPES, 2011; ESMAEILI *et al.*, 2013; CAMPAGNER *et al.*, 2014). O planejamento estatístico foi analisado levando-se em conta um grau de significância para as variáveis igual a 95%, desta forma foram considerados significativas os resultados que apresentaram um *p*-valor inferior a 0,05.

As Tabelas 8 - 11 apresentam os resultados de carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT), massa orgânica total (MOT), do solo puro (SP) e solo com húmus (SH), e perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q no ensaio de biodegradação.

Tabela 8. Resultados após o ensaio de biodegradação das blendas PEBD/TPS/Q: Carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) do solo puro (SP), e perda de massa das blendas

Blendas PEBD/TPS/Q					Resultados de solo puro (SP)			
Ensaio	V1	V2	Q (%)	Tempo (dias)	Cmic ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	COT (g.kg^{-1})	MOT (g.kg^{-1})	Perda de massa (%)
1	-1	-1	0	70	618	27,00	46,50	40,1
2	-1	0	0	100	557	14,00	24,10	34,2
3	-1	+1	0	130	539	19,20	33,10	43,0
4	0	-1	7,5	70	348	30,20	52,10	34,3
5	0	0	7,5	100	633	11,20	19,30	40,0
6	0	0	7,5	100	948	27,40	47,24	34,9
7	0	0	7,5	100	976	28,10	48,44	31,9
8	0	+1	7,5	130	1081	17,60	30,30	50,1
9	+1	-1	15	70	436	29,70	51,20	33,6
10	+1	0	15	100	427	15,10	26,00	31,0
11	+1	+1	15	130	661	16,80	29,00	33,3

Tabela 9. Resultados após o ensaio de biodegradação das blendas PEBD/TPS/Q: Carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) do solo+húmus (SH), e perda de massa das blendas

Blendas PEBD/TPS/Q					Resultados de solo + húmus (SH)			
Ensaio	V1	V2	Q (%)	Tempo (dias)	Cmic ($\mu\text{g.mg}^{-1}$)	(COT) (g.kg^{-1})	(MOT) (g.kg^{-1})	Perda de massa (%)
1	-1	-1	0	70	461	24,9	42,9	38,9
2	-1	0	0	100	445	31,0	53,40	46,1
3	-1	+1	0	130	539	30,6	52,80	41,2
4	0	-1	7,5	70	1154	26,7	46,00	30,1
5	0	0	7,5	100	1169	39,1	67,40	43,8
6	0	0	7,5	100	482	46,80	80,68	27,74
7	0	0	7,5	100	552	51,60	88,96	26,12
8	0	+1	7,5	130	1078	28,8	49,70	40,9
9	+1	-1	15	70	427	23,0	39,70	37,1
10	+1	0	15	100	621	36,0	62,10	36,3
11	+1	+1	15	130	781	39,6	68,30	42,6

Analisando as Tabelas 8 e 9 utilizadas na realização do planejamento experimental 3^2 com ponto central, para as blendas de PEBD/TPS/Q, em solo puro (SP) e solo+húmus (SH), pode-se observar que tanto o solo puro (SP), quanto o solo+húmus (SH) apresentaram maiores valores de concentração de carbono de biomassa microbiana (C-mic) para as blendas contendo 7,5% de quitosana (A_2), em comparação as blendas sem quitosana (A_1) e com maiores proporções de quitosana (A_3), a medida que aumentou o período de ensaio, embora o solo com húmus apresente os resultados ligeiramente maiores de concentração de carbono de biomassa microbiana, do que o solo puro. Esses resultados foram ligados ao poder de resiliência dos solos com o passar o período de ensaio, para essa composição das blendas de PEBD/TPS/Q. Esses resultados também podem ter sido influenciados pela cristalinidade das blendas. Como pode ser observado pelas curvas de DRX que a ausência de quitosana nas blendas acarretou em uma blenda com menores picos de cristalinidade, quando comparados com a blenda contendo principalmente 15,0% de quitosana. De acordo com pesquisadores (ROSA *et al.*, 2002) a presença de cristalinidade diminui a probabilidade de biodegradação de polímeros, o que provavelmente ocorreu com as blendas contendo quitosana.

Os valores de carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) não apresentaram variação de seus valores correlacionados nem com a quantidade de quitosana e nem com o período de ensaio de biodegradação. Em solos com matéria orgânica de baixa qualidade (material que apresenta maior quantidade de C em formas recalcitrantes) a biomassa microbiana encontra-se sob condições de estresse, tornando-se incapaz de utilizar totalmente o C-orgânico. Ao contrário, com a adição de matéria orgânica de boa qualidade nutricional, a biomassa microbiana pode aumentar rapidamente, mesmo se os níveis de C-orgânico do solo permanecerem inalterados (GIÁCOMO *et al.*, 2005).

Tabela 10. Resultados após o ensaio de biodegradação das blendas TPS/Q: Carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) do solo puro (SP), e perda de massa das blendas

Blendas TPS/Q					Resultados de solo puro (SP)			
Ensaio	V1	V2	Q (%)	Tempo (dias)	Cmic ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	COT ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	MOT ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Perda de massa (%)
1	-1	-1	0	70	263	32,50	56,00	100
2	-1	0	0	100	648	15,50	26,70	100
3	-1	+1	0	130	521	17,50	49,30	100
4	0	-1	7,5	70	218	28,40	49,00	100
5	0	0	7,5	100	481	13,00	22,40	100
6	0	+1	7,5	130	661	14,40	24,80	100
7	+1	-1	15	70	291	22,00	37,90	100
8	+1	0	15	100	751	10,30	27,80	100
9	+1	+1	15	130	615	28,60	49,30	100

Tabela 11. Resultados após o ensaio de biodegradação das blendas TPS/Q: Carbono de biomassa microbiana (C-mic), carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT) do solo+húmus (SH), e perda de massa das blendas

Blendas TPS/Q					Resultados de solo puro (SH)			
Ensaio	V1	V2	Q (%)	Tempo (dias)	Cmic ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	COT ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	MOT ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Perda de massa (%)
1	-1	-1	0	70	572	1,00	1,70	100
2	-1	0	0	100	675	38,40	66,20	100
3	-1	+1	0	130	448	42,80	73,80	100
4	0	-1	7,5	70	276	4,70	8,10	100
5	0	0	7,5	100	594	42,00	72,40	100
6	0	+1	7,5	130	833	55,10	95,00	100
7	+1	-1	15	70	612	2,00	3,40	100
8	+1	0	15	100	639	34,60	59,70	100
9	+1	+1	15	130	782	43,20	74,50	100

As Tabelas 10 e 11 foram utilizadas na realização do planejamento experimental 3^2 com ponto central, para as blendas de TPS/Q, em solo puro (SP) e solo+húmus (SH). Pode ser verificado que o aumento dos valores de C-mic e a diminuição dos valores de carbono orgânico total (COT), de acordo com o tempo de biodegradação, ficaram mais evidentes. Observa-se que independentemente da composição das blendas de TPS/Q e do tipo de solo (SP ou SH), essas misturas apresentaram maiores valores de carbono de

biomassa microbiana (C-mic) após 100 dias de ensaio. Para maior tempo de ensaio (130 dias) há uma ligeira diminuição dos valores de C-mic. Mesmo assim pode-se concluir que a presença de 15,0% de quitosana influenciou positivamente na carga orgânica total (COT), e esta carga orgânica (misturas de TPS/Q) foi considerada de boa qualidade nutricional quando exposta ao solo pesquisado (SP).

No ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH) (Tabela 11), pode-se verificar que as blendas apresentaram valores de carbono de biomassa microbiana (C-mic) ligeiramente mais elevados, porém o comportamento para a concentração de carbono orgânico total (COT) em solo+húmus (SH) foi o inverso do comportamento em solo puro (SP). Ocorreu aumento da concentração de carbono orgânico total com o tempo de exposição de 130 dias.

A partir das Tabelas 8-11 foi realizada a análise estatística da significância das variáveis: proporção de quitosana (% Q) e tempo de ensaio de biodegradação (dias) nas variáveis dependentes de C-mic, COT, MOT e perda de massa, para os solos (SP e SH) na biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q à partir do teste da ANOVA (análise de variância) para saber se os planejamentos foram válidos, para o período de ensaio de biodegradação de 70 – 130 dias, utilizando fator A (% Q) e fator B (tempo, dias) apresentados nas Tabelas 12 – 15. Para realização do teste da ANOVA foi utilizado o programa de informática Statistica 8.0.

Analisando os resultados apresentados pela Tabela 12 (teste ANOVA realizado com os resultados de C-mic, COT, MOT para solo puro (SP), além da perda de massa verificada para as blendas de PEBD/TPS/Q, em solo puro (SP)), levando-se em consideração os resultados do *p*-valor igual a 0,05, verificou-se que não foram observados resultados inferiores a 0,05 (grau de significância $\geq 95,0\%$).

Pode-se comprovar pela Tabela 12 que as variáveis dependentes C-mic, COT, MOT e perda de massa não apresentaram resultados significativamente diferentes para as condições estudadas, como comprovado pelos resultados do “*p*-valor” maiores do que 0,05. Estes resultados indicam que as variáveis dependentes (C-mic, COT, MOT, perda de massa) nas condições de análise, não se mostraram significativamente diferentes estatisticamente. Esses valores indicam que as concentrações de carbono de biomassa microbiana, de carbono orgânico total e de massa orgânica total independeram da presença e/ou percentagem de quitosana e do período escolhido do ensaio de biodegradação (70 – 130 dias).

Tabela 12. Teste ANOVA para os resultados de PEBD/TPS/Q (SP)

C-mic – PEBD/TPS/Q (SP)					
Fator	Soma Quadrática	DF	Média Quadrática	F calculado	p-valor
(1) Quitosana (%) (L)	6016,7	1	6016,7	0,120932	0,742187
Quitosana (%) (Q)	158533,4	1	158533,4	3,186446	0,134316
(2) Tempo (dias) (L)	128773,5	1	128773,5	2,588286	0,168570
Tempo (dias) (Q)	1937,9	1	1937,9	0,038951	0,851318
Interação (1L by 2L)	23104,0	1	23104,0	0,464379	0,525861
Error	248762,1	5	49752,4		
Total SS	589476,2	10			
COT – PEBD/TPS/Q (SP)					
(1) Quitosana (%) (L)	0,3267	1	0,3267	0,007582	0,933991
Quitosana (%) (Q)	40,9611	1	40,9611	0,950749	0,374310
(2) Tempo (dias) (L)	184,8150	1	184,8150	4,289742	0,093101
Tempo (dias) (Q)	71,9408	1	71,9408	1,669818	0,252780
Interação (1L by 2L)	6,5025	1	6,5025	0,150930	0,713640
Error	215,4150	5	43,0830		
Total SS	497,4364	10			
MOT – PEBD/TPS/Q (SP)					
(1) Quitosana (%) (L)	1,042	1	1,0417	0,008122	0,931690
Quitosana (%) (Q)	122,255	1	122,2552	0,953212	0,373742
(2) Tempo (dias) (L)	549,127	1	549,1267	4,281491	0,093337
Tempo (dias) (Q)	214,569	1	214,5686	1,672972	0,252390
Interação (1L by 2L)	19,360	1	19,3600	0,150948	0,713624
Error	641,280	5	128,2560		
Total SS	1480,424	10			
Perda de massa – PEBD/TPS/Q (SP)					
(1) Quitosana (%) (L)	62,7267	1	62,72667	2,764460	0,157267
Quitosana (%) (Q)	38,4281	1	38,42807	1,693584	0,249864
(2) Tempo (dias) (L)	56,4267	1	56,42667	2,486809	0,175630
Tempo (dias) (Q)	82,4601	1	82,46007	3,634141	0,114924
Interação (1L by 2L)	2,5600	1	2,56000	0,112823	0,750589
Error	113,4519	5	22,69039		
Total SS	332,9873	10			

Porém pode-se verificar que a variável tempo (L) mostrou uma aproximação de *p-valor* igual a 0,05, o que pode significar uma maior influência na concentração de carbono orgânico total (COT) e na massa de carbono orgânico (MOT), mostrando que nas condições de estudo, o tempo de ensaio pode interferir na concentração de carbono orgânico presente no solo puro, sem, no entanto, variar significativamente a

concentração de carbono de biomassa microbiana e a perda de massa, após o ensaio de biodegradação das blendas PEBD/TPS/Q.

Tabela 13. Teste ANOVA para os resultados de PEBD/TPS/Q (SH)

C-mic – PEBD/TPS/Q (SH)					
Fator	Soma Quadrática	DF	Média Quadrática	F calculado	p-valor
(1) Quitosana (%) (L)	24576,0	1	24576,0	0,307915	0,602870
Quitosana (%) (Q)	389700,4	1	389700,4	4,882585	0,078138
(2) Tempo (dias) (L)	21122,7	1	21122,7	0,264647	0,628869
Tempo (dias) (Q)	92214,9	1	92214,9	1,155368	0,331539
Interação (1L by 2L)	19044,0	1	19044,0	0,238604	0,645885
Error	399071,8	5	79814,4		
Total SS	873779,6	10			
COT – PEBD/TPS/Q (SH)					
(1) Quitosana (%) (L)	24,4017	1	24,4017	0,523100	0,501930
Quitosana (%) (Q)	61,0215	1	61,0215	1,308121	0,304521
(2) Tempo (dias) (L)	99,2267	1	99,2267	2,127127	0,204517
Tempo (dias) (Q)	287,7632	1	287,7632	6,168794	0,055588
Interação (1L by 2L)	29,7025	1	29,7025	0,636734	0,461096
Error	233,2410	5	46,6482		
Total SS	838,1418	10			
MOT – PEBD/TPS/Q (SH)					
(1) Quitosana (%) (L)	73,500	1	73,5000	0,529943	0,499278
Quitosana (%) (Q)	181,044	1	181,0441	1,305348	0,304980
(2) Tempo (dias) (L)	296,807	1	296,8067	2,140010	0,203364
Tempo (dias) (Q)	853,373	1	853,3729	6,152915	0,055806
Interação (1L by 2L)	87,422	1	87,4225	0,630326	0,463233
Error	693,470	5	138,6941		
Total SS	2490,488	10			
Perda de massa – PEBD/TPS/Q (SH)					
(1) Quitosana (%) (L)	17,3400	1	17,3400	0,348533	0,580616
Quitosana (%) (Q)	104,9978	1	104,9978	2,110450	0,206024
(2) Tempo (dias) (L)	57,6600	1	57,6600	1,158963	0,330859
Tempo (dias) (Q)	1,3794	1	1,3794	0,027725	0,874280
Interação (1L by 2L)	2,5600	1	2,5600	0,051456	0,829532
Error	248,7568	5	49,7514		
Total SS	447,7475	10			

Analisando os resultados apresentados pela Tabela 13 (teste ANOVA realizado com os resultados de C-mic, COT, MOT para solo+húmus (SH), além da perda de massa verificada para as blendas de PEBD/TPS/Q, em solo+húmus (SH)) verificou-se

que não foram observados resultados inferiores a 0,05 (grau de significância $\geq 95,0\%$). No entanto, esses resultados mostraram que a concentração de carbono de biomassa microbiana (C-mic) sofreu maior influência da concentração de quitosana presente na amostra (Q(%)) (Q), quando o ensaio ocorreu em solo compostado com húmus de minhoca. Esse resultado foi atribuído a característica bactericida da quitosana, que pode ter interferido na concentração microbiana do solo. Também pode-se observar que as variáveis COT, MOT também sofreram maior influência do tempo de ensaio (tempo (Q)), mostrando resultados muito próximos ao p -valor = 0,05. Esse comportamento também foi observado na biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em solo puro, porém em menores proporções, o que já era esperado pela maior concentração de microorganismos presentes no solo+húmus, acarretando no aumento da concentração de carbono orgânico total.

Os resultados de perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q, em solo+húmus, embora tenham mostrado um ligeiro aumento no grau de significância, mas não suficientes para serem considerados.

Assim como o comportamento verificado para as blendas de PEBD/TPS/Q, o teste ANOVA foi realizado em solo puro (SP) e solo+húmus (SH) para as blendas de TPS/Q (Tabelas 14 e 15), com os resultados de C-mic, COT, MOT e perda de massa, considerando os valores de “ p -valor” inferiores a 0,05 (grau de significância $\geq 95,0\%$).

A Tabela 14 apresenta os resultados do teste ANOVA para as blendas de TPS/Q submetidas ao ensaio de biodegradação em solo puro (SP). Pode-se visualizar por esses resultados que a mistura dos dois polímeros biodegradáveis (TPS/Q) modificou o comportamento das variáveis dependentes C-mic, COT, MOT, mostrando que estas são dependentes do tempo de ensaio (linear (L) e/ou quadrático (Q)). Esse resultado já era esperado, pois muitas blendas de polímeros biodegradáveis dependem do tempo para que ocorra o processo de biodegradação (GAUTAM and KAUR, 2013; MUTHUKUMAR *et al.*, 2010; RUIZ *et al.*, 2011; LOPES, 2011; ESMAEILI *et al.*, 2013; CAMPAGNER *et al.*, 2014), e conseqüentemente interferirão nas concentrações de carbono orgânico total (COT), massa orgânica total (MOT) e na concentração de carbono de biomassa microbiana (C-mic) do solo utilizado no estudo. Quanto mais significativos forem os valores de C-mic e COT, maior será a bioatividade do solo (GIÁCOMO *et al.*, 2005; MADARI *et al.*, 2010).

Deve-se ressaltar que todas as amostras de TPS/Q sofreram total perda de massa logo nos primeiros dias de ensaio, submetidas ao solo puro (SP), mostrando o processo

de deterioração das amostras independentemente da concentração de quitosana e do tempo de ensaio.

Tabela 14. Teste ANOVA para os resultados de TPS/Q (SP)

C-mic – TPS/Q (SP)					
Fator	Soma Quadrática	DF	Média Quadrática	F calculado	p-valor
(1) Quitosana (%) (L)	8437,5	1	8437,5	0,76848	0,445220
Quitosana (%) (Q)	7564,5	1	7564,5	0,68897	0,467396
(2) Tempo (dias) (L)	175104,2	1	175104,2	15,94836	0,028127
Tempo (dias) (Q)	78804,5	1	78804,5	7,17746	0,075108
Interação (1L by 2L)	1089,0	1	1089,0	0,09919	0,773444
Error	32938,3	3	10979,4		
Total SS	303938,0	8			
COT – TPS/Q (SP)					
(1) Quitosana (%) (L)	3,5267	1	3,5267	0,21732	0,672853
Quitosana (%) (Q)	12,1689	1	12,1689	0,74986	0,450222
(2) Tempo (dias) (L)	83,6267	1	83,6267	5,15319	0,107919
Tempo (dias) (Q)	240,5356	1	240,5356	14,82212	0,030941
Interação (1L by 2L)	116,6400	1	116,6400	7,18751	0,074988
Error	48,6844	3	16,2281		
Total SS	505,1822	8			
MOT – TPS/Q (SP)					
(1) Quitosana (%) (L)	48,167	1	48,1667	0,502835	0,529398
Quitosana (%) (Q)	165,620	1	165,6200	1,728985	0,280020
(2) Tempo (dias) (L)	63,375	1	63,3750	0,661602	0,475553
Tempo (dias) (Q)	703,125	1	703,1250	7,340254	0,073208
Interação (1L by 2L)	81,903	1	81,9025	0,855019	0,423337
Error	287,371	3	95,7903		
Total SS	1349,560	8			

A Tabela 15 mostra pelo teste ANOVA que os resultados de COT e MOT da análise do solo+húmus (SH), após o ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q, mostram significância nos valores, em dependência com o tempo de ensaio. Com o teste ANOVA pode-se verificar que o “p-valor” da média dos resultados de COT foi inferior a 0,05, ou seja, os resultados de concentração de carbono orgânico total apresentaram significância para o solo+húmus (SH), em relação ao tempo de ensaio (linear (L) e quadrático (Q)), diferentemente do comportamento apresentado pelas blendas PEED/TPS/Q em o solo+húmus (SH). A quantidade de quitosana não apresentou

influência na significância dos resultados das variáveis dependentes de C-mic, COT e MOT, após o ensaio de biodegradação das blendas TPS/Q.

Tabela 15. Teste ANOVA para os resultados de TPS/Q (SH)

C-mic – TPS/Q (SH)					
Fator	Soma Quadrática	DF	Média Quadrática	F calculado	p-valor
(1) Quitosana (%) (L)	19040,7	1	19040,67	0,511317	0,526194
Quitosana (%) (Q)	5760,2	1	5760,22	0,154685	0,720382
(2) Tempo (dias) (L)	60601,5	1	60601,50	1,627389	0,291878
Tempo (dias) (Q)	4769,4	1	4769,39	0,128077	0,744133
Interação (1L by 2L)	21609,0	1	21609,00	0,580287	0,501612
Error	111715,4	3	37238,48		
Total SS	223496,2	8			
COT – TPS/Q (SH)					
(1) Quitosana (%) (L)	0,960	1	0,960	0,0818	0,793485
Quitosana (%) (Q)	96,142	1	96,142	8,1921	0,064461
(2) Tempo (dias) (L)	2965,927	1	2965,927	252,7220	0,000541
Tempo (dias) (Q)	366,302	1	366,302	31,2120	0,011325
Interação (1L by 2L)	0,090	1	0,090	0,0077	0,935735
Error	35,208	3	11,736		
Total SS	3464,629	8			
MOT – TPS/Q (SH)					
(1) Quitosana (%) (L)	2,80	1	2,802	0,0808	0,794727
Quitosana (%) (Q)	285,61	1	285,605	8,2352	0,064066
(2) Tempo (dias) (L)	8824,34	1	8824,335	254,4421	0,000536
Tempo (dias) (Q)	1090,45	1	1090,445	31,4420	0,011210
Interação (1L by 2L)	0,25	1	0,250	0,0072	0,937687
Error	104,04	3	34,681		
Total SS	10307,48	8			

Para melhor visualização da significância dos resultados foram realizados os diagramas de Pareto das variáveis C-mic, COT, MOT, perda de massa para solo puro (SP) após biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q (Figuras 70 – 73) e as respectivas superfícies de resposta (Figuras 74 – 77).

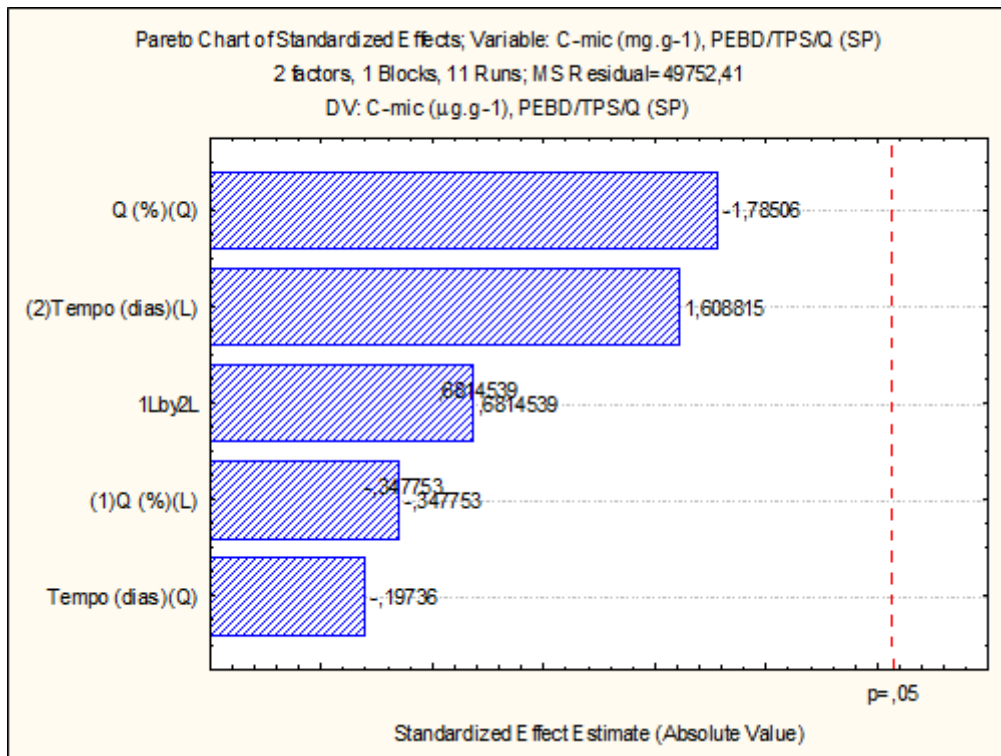


Figura 70. Diagrama de Pareto da variável da variável C-mic do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

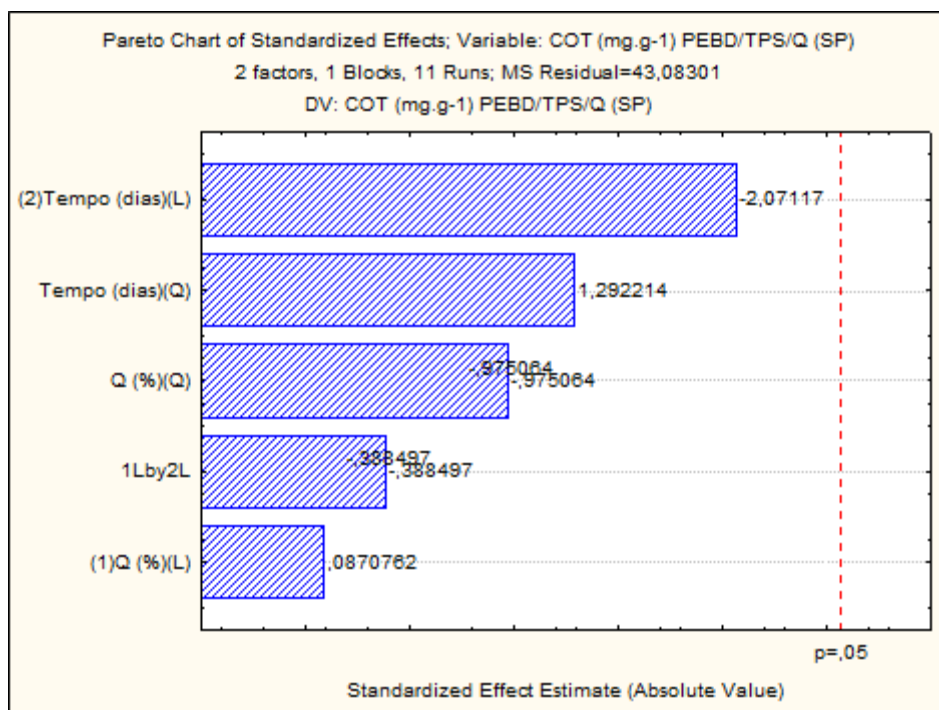


Figura 71. Diagrama de Pareto da variável COT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

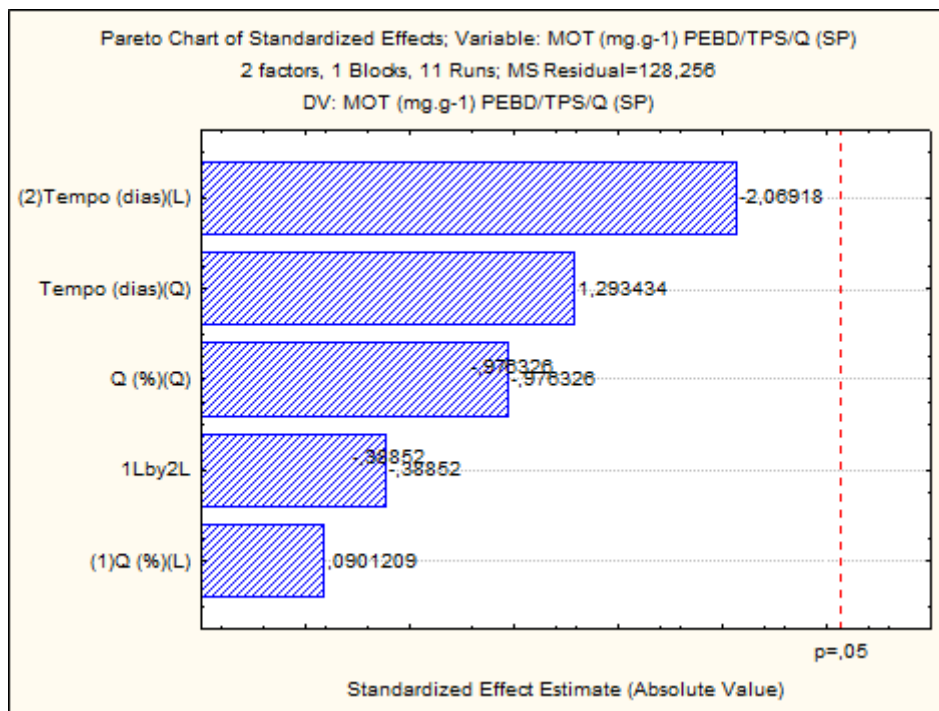


Figura 72. Diagrama de Pareto da variável MOT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

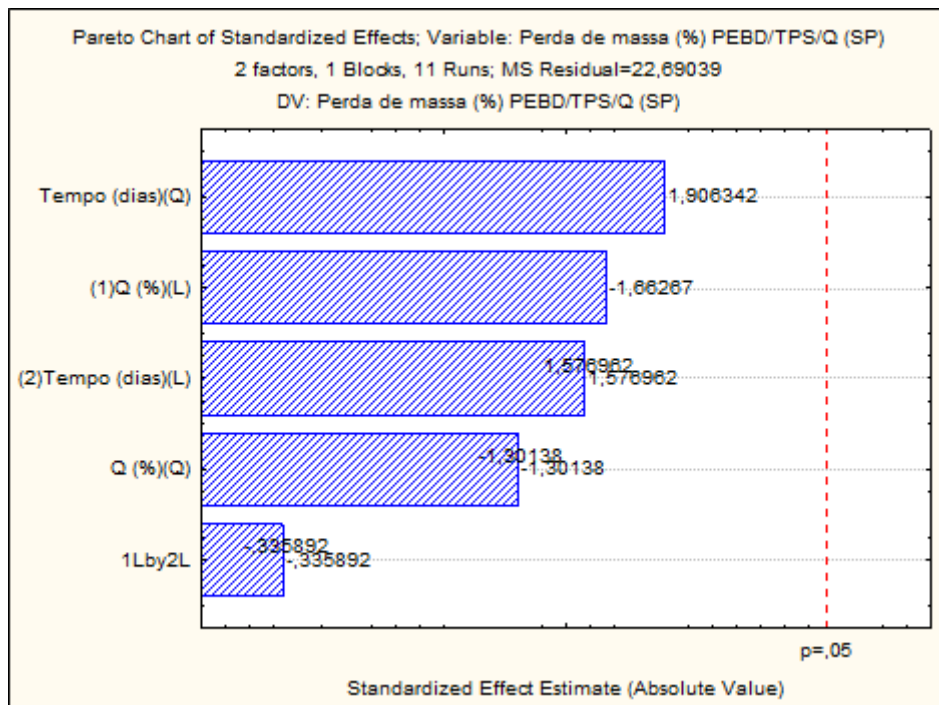


Figura 73. Diagrama de Pareto da variável perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q após a biodegradação em solo puro (SP) no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

Pode ser visualizado por estas figuras que para o grau de significância de 95% todas as variáveis dependentes mostraram resultados de p-valor acima de 0,05, porém as variáveis COT e MOT não são totalmente independentes do tempo de biodegradação, mostrando que o tempo de ensaio tem uma pequena influência nos resultados dessas variáveis. Os resultados de C-mic foram mais influenciados pela quantidade de quitosana, o que é coerente com o efeito bactericida da quitosana, que pode estar atuando na concentração de carbono de biomassa microbiana do solo puro, após o ensaio de biodegradação.

As superfícies de resposta mostram as tendências dos valores de C-mic, COT, MOT do solo puro e perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q, de acordo com a quantidade de quitosana e o tempo de biodegradação das blendas.

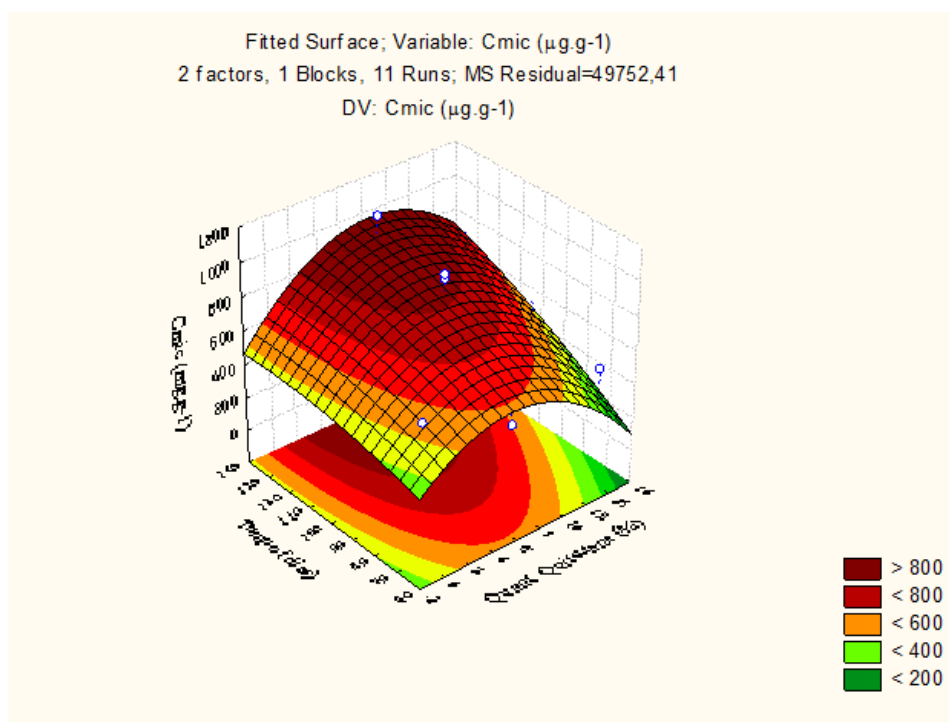


Figura 74. Superfície de resposta da variável C-mic do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

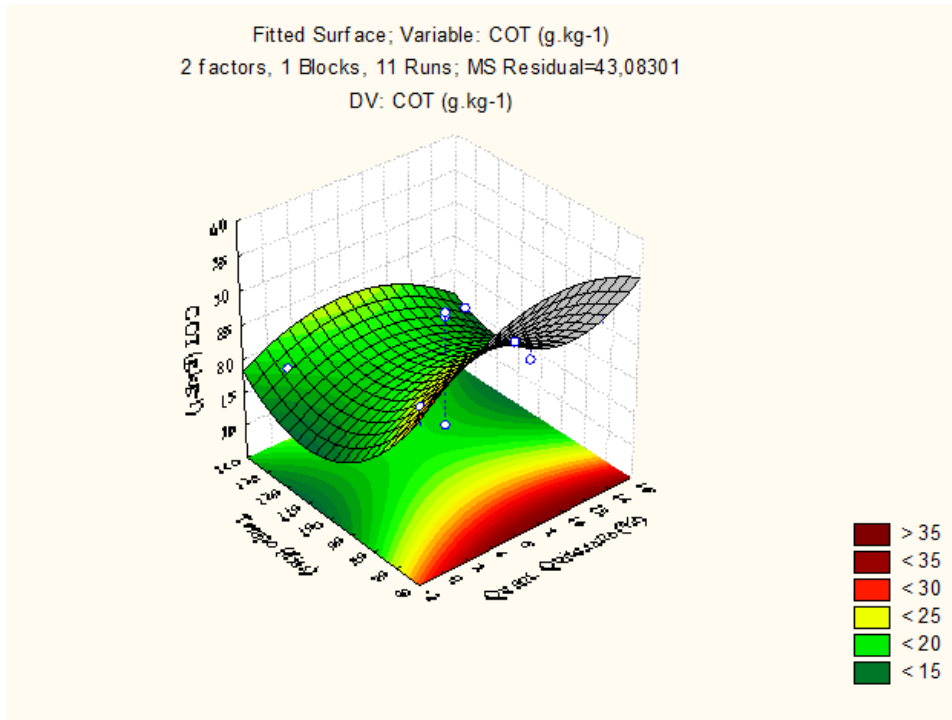


Figura 75. Superfície de resposta da variável COT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

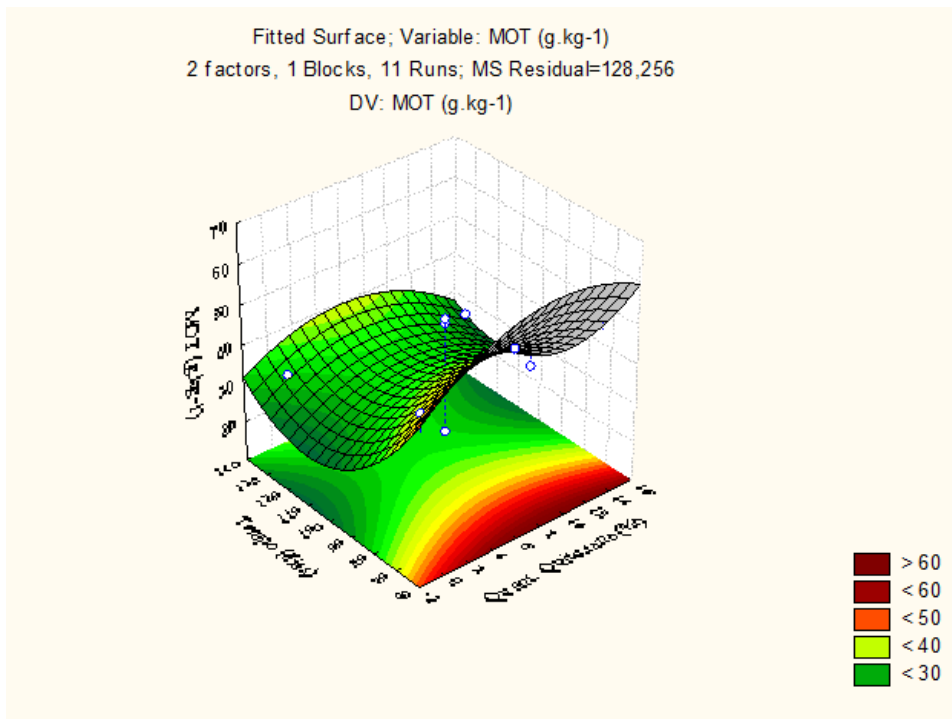


Figura 76. Superfície de resposta da variável MOT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

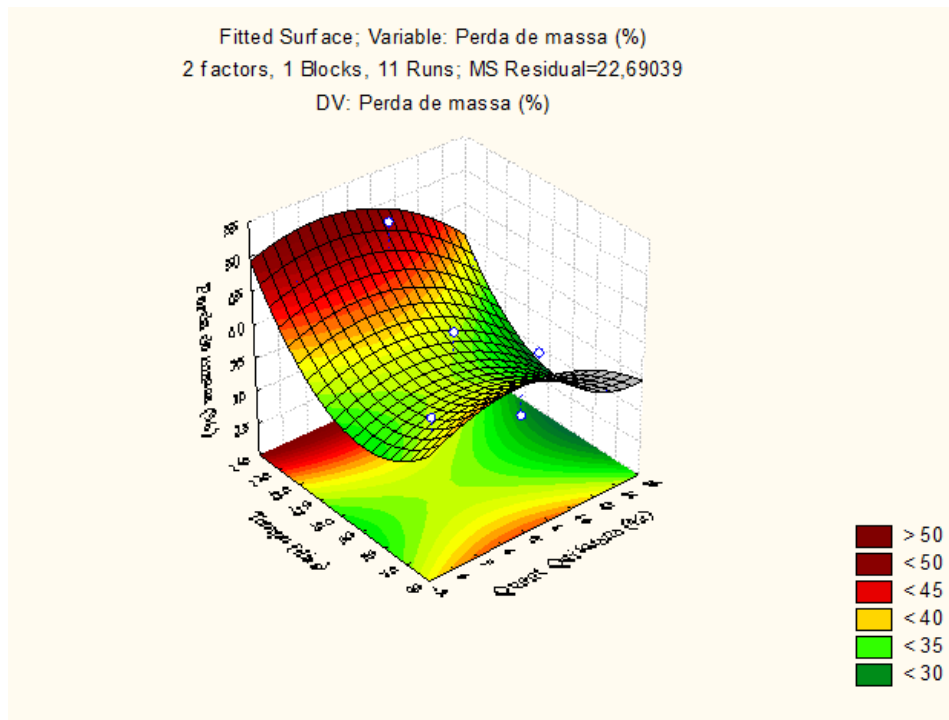


Figura 77. Superfície de resposta da variável perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q após a biodegradação em solo puro (SP) no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

Maiores valores de concentração do carbono de biomassa microbiana (cor vermelho mais escuro) tendem a ser obtidos em tempos de biodegradação mais altos (\cong 130 dias) e em valores médios de quantidade de quitosana (\cong 7,5%). Maiores valores de concentração do carbono orgânico total (cor vermelho mais escuro) tendem a ser obtidos em tempos de biodegradação mais baixos (\cong 70 dias) e sem influência significativa da quantidade de quitosana. Um comportamento semelhante a superfície de resposta do carbono orgânico verifica-se para massa orgânica total. Para perda de massa verifica-se que a tendência é a obtenção de maiores valores para tempos de biodegradação maiores e com pequenas quantidades de quitosana.

Os diagramas de Pareto das variáveis C-mic, COT, MOT, perda de massa para solo+húmus (SH) após biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q (Figuras 78 – 81) e as superfícies de resposta (Figuras 82 - 85).

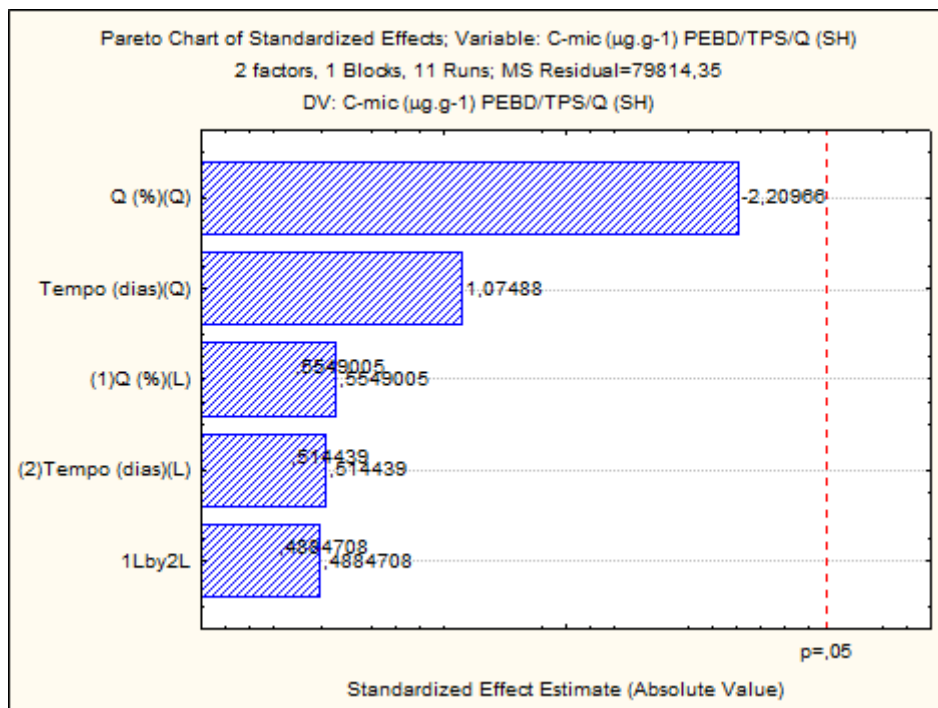


Figura 78. Diagrama de Pareto da variável C-mic do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

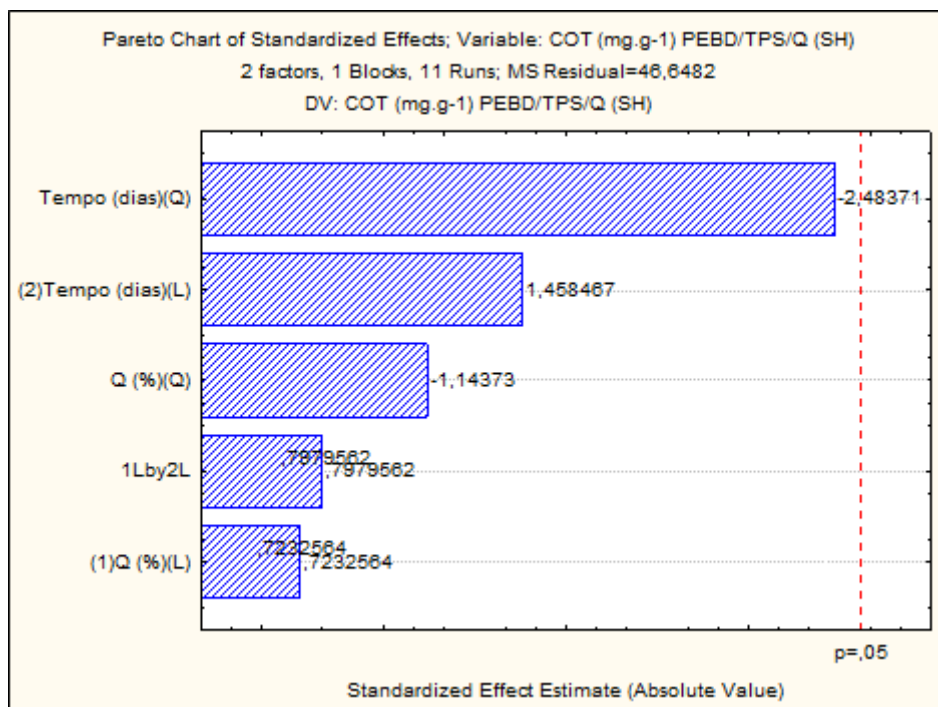


Figura 79. Diagrama de Pareto da variável COT do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

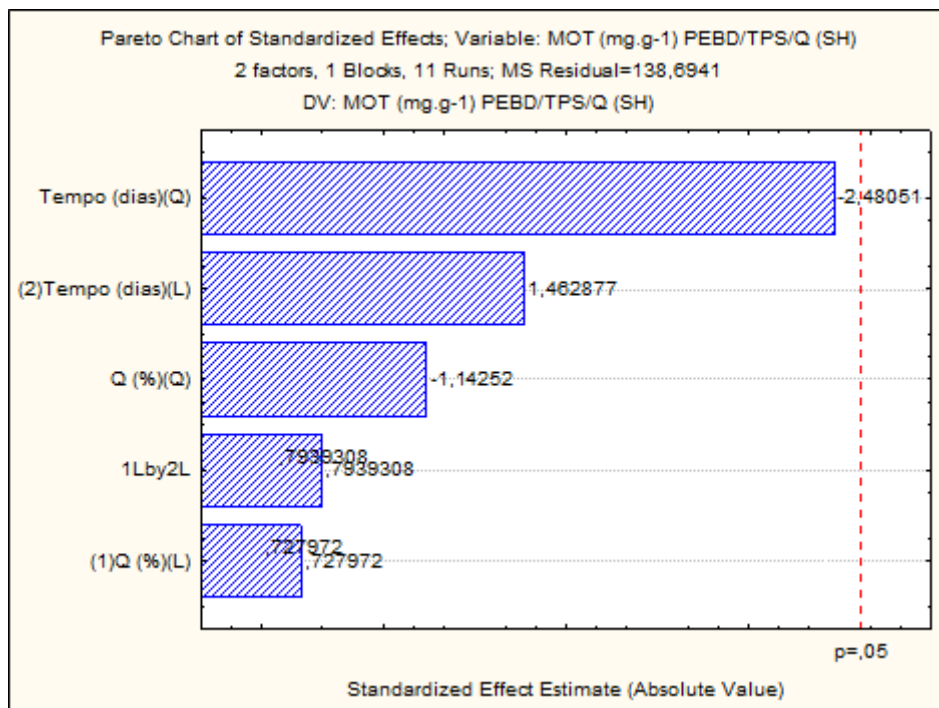


Figura 80. Diagrama de Pareto da variável MOT do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

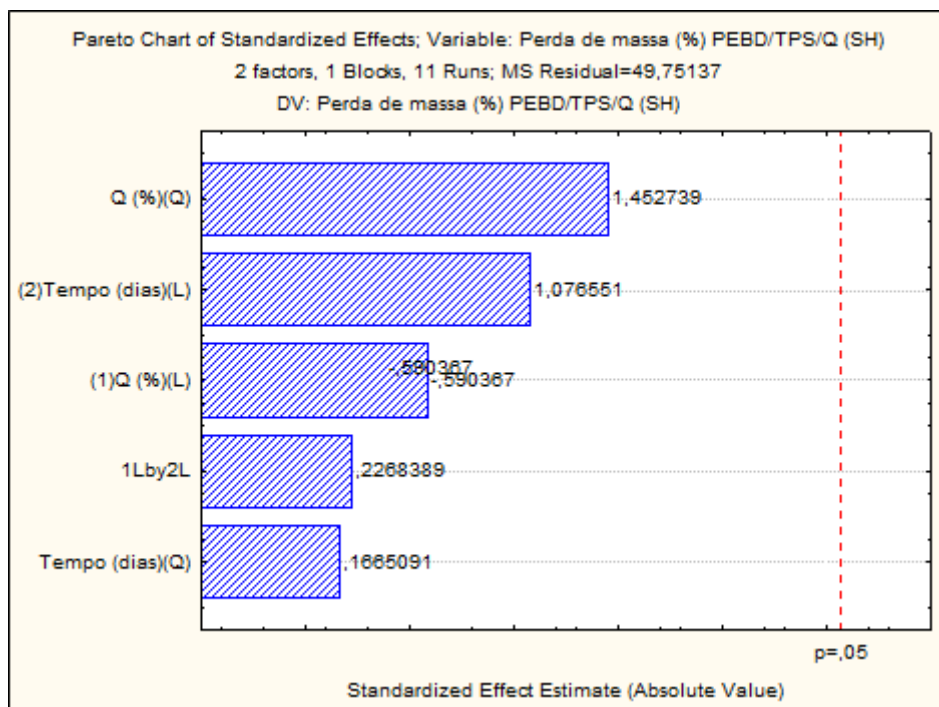


Figura 81. Diagrama de Pareto da variável perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q após a biodegradação em solo+húmus (SH) no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

Como visualizado para o solo puro (SP) para as variáveis dependentes mostraram resultados abaixo do grau de significância de 95%, porém a variável C-mic mostrou-se mais influenciada pela quantidade de quitosana presente nas blendas e as variáveis COT e MOT mostraram maior influência do tempo de biodegradação, como mostrado pelas figuras acima.

As superfícies de resposta mostram as tendências dos valores de C-mic, COT, MOT do solo+húmus (SH) e perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q, de acordo com a quantidade de quitosana e o tempo de biodegradação das blendas.

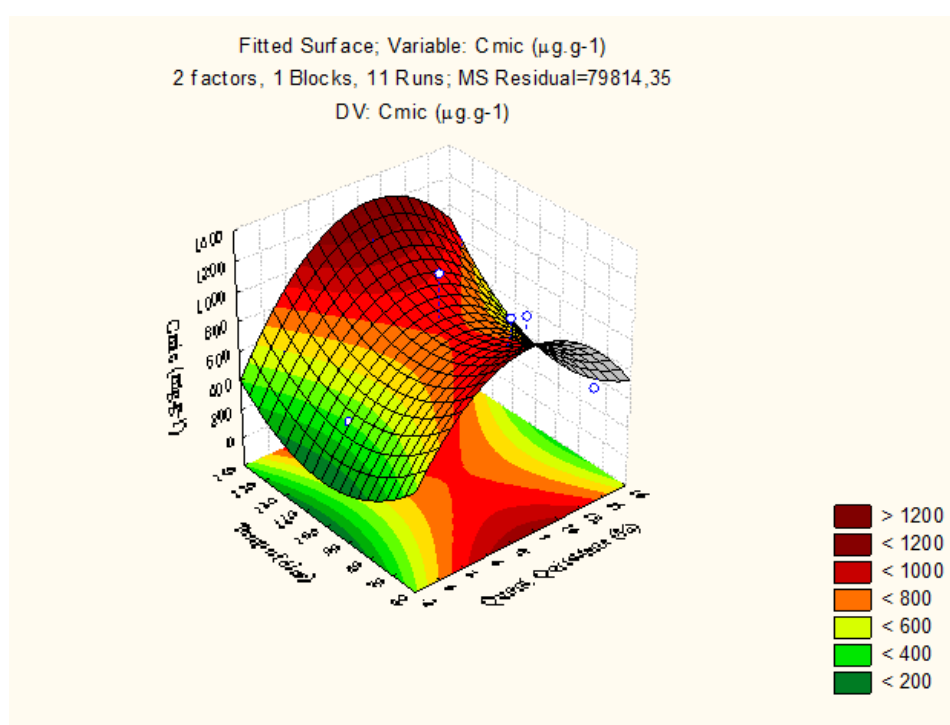


Figura 82. Superfície de resposta da variável C-mic do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

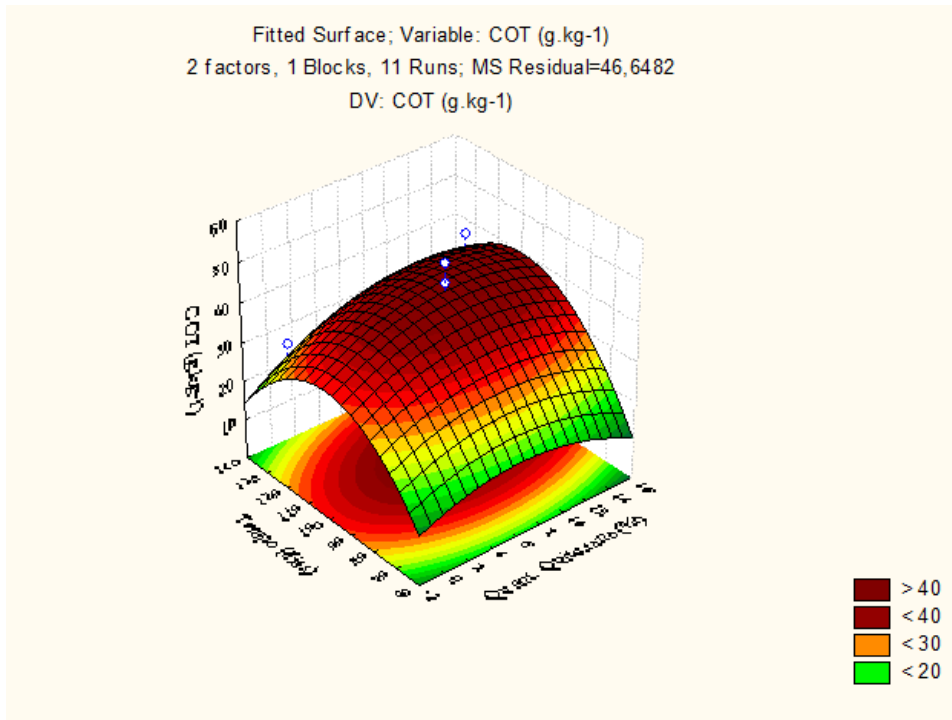


Figura 83. Superfície de resposta da variável COT do solo+húmus (SH) após biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

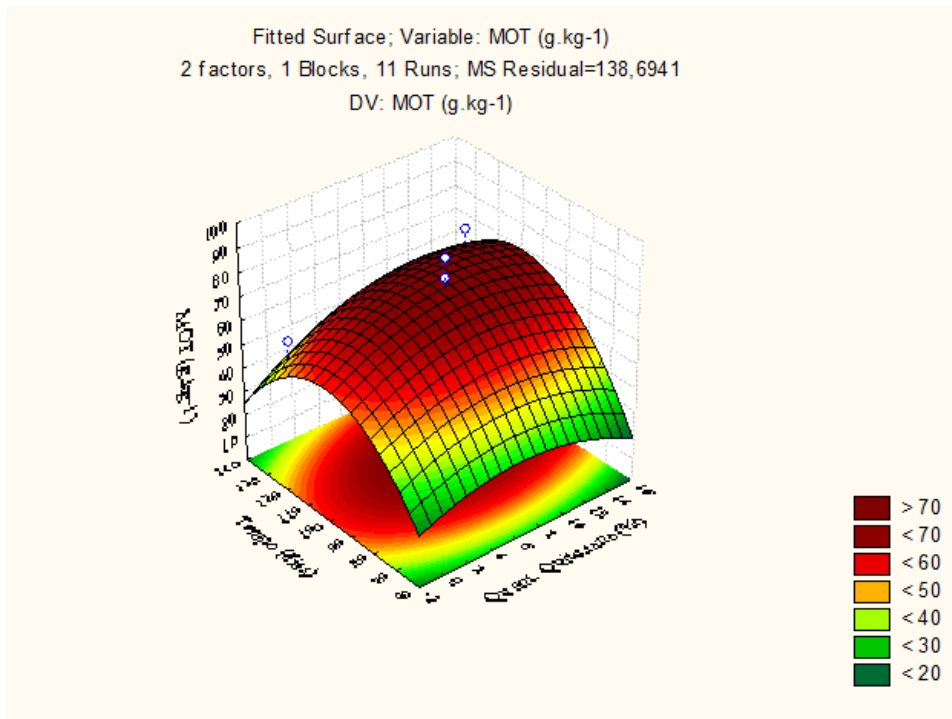


Figura 84. Superfície de resposta da variável MOT do solo+húmus (SH) após biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

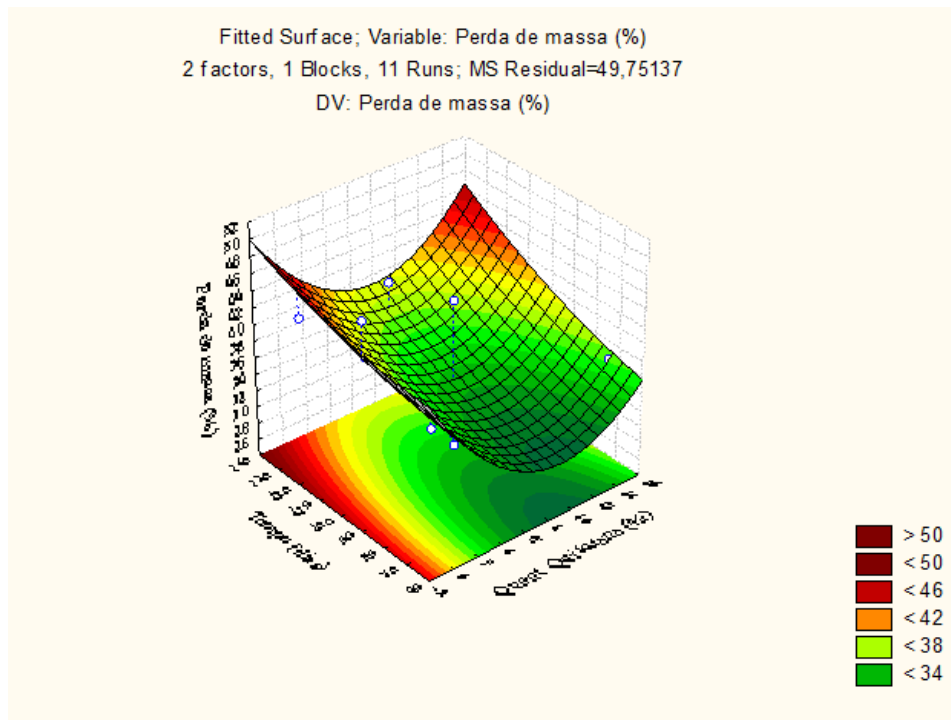


Figura 85. Superfície de resposta da variável perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q em solo+húmus (SH) após biodegradação em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

Avaliando as superfícies de resposta dos resultados de carbono de biomassa microbiana, carbono orgânico total e massa orgânica total para o solo+húmus após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q verifica-se a tendência de obtenção de maiores resultados de C-mic para períodos de biodegradação maiores (120-130 dias) e valores de quantidade de quitosana medianos ($\cong 7,5\%$). Nos casos de carbono orgânico total e massa e massa orgânica total, a tendência de obtenção de maiores resultados ocorreu em torno de 110 dias de ensaio de biodegradação e 7,5% de quitosana presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q. A superfície de resposta para perda de massa mostra, para essas blendas, a tendência de obtenção de maiores resultados de perda de massa para as blendas sem quitosana ou com maiores quantidades de quitosana (15,0%).

Os diagramas de Pareto das variáveis C-mic, COT, MOT para solo puro (SP) após biodegradação das blendas de TPS/Q (Figuras 85 - 87) e as superfícies de resposta (Figuras 88 - 90).

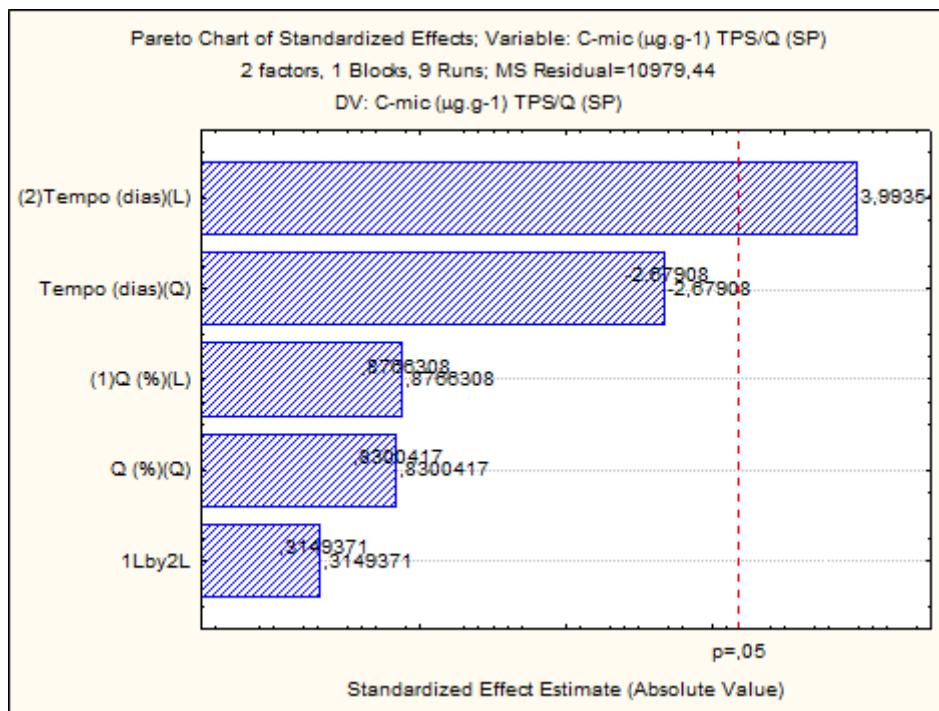


Figura 86. Diagrama de Pareto da variável C-mic do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

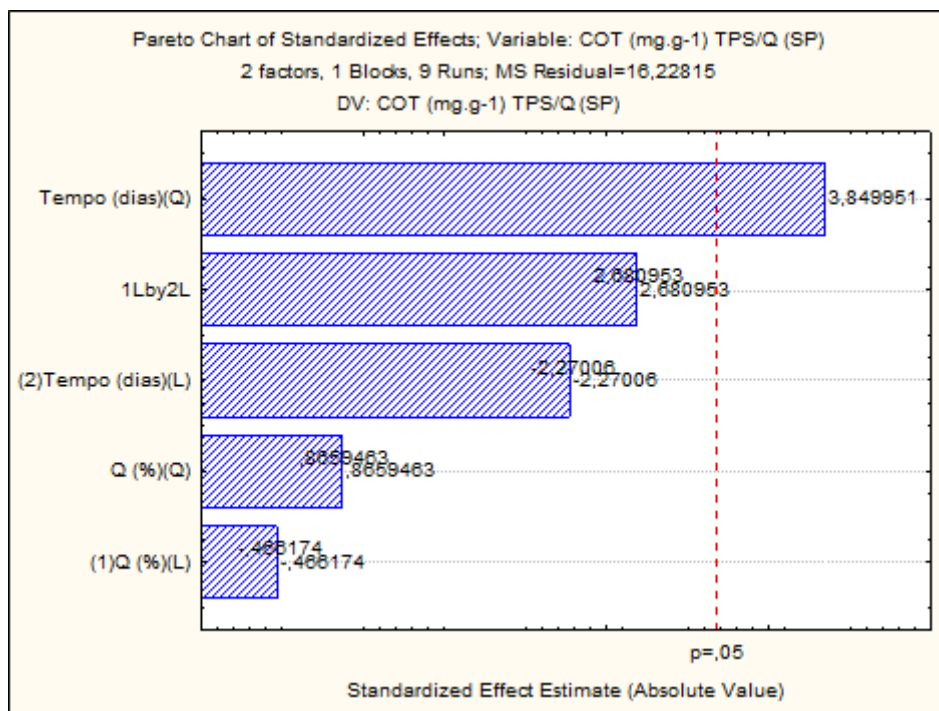


Figura 87. Diagrama de Pareto da variável COT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

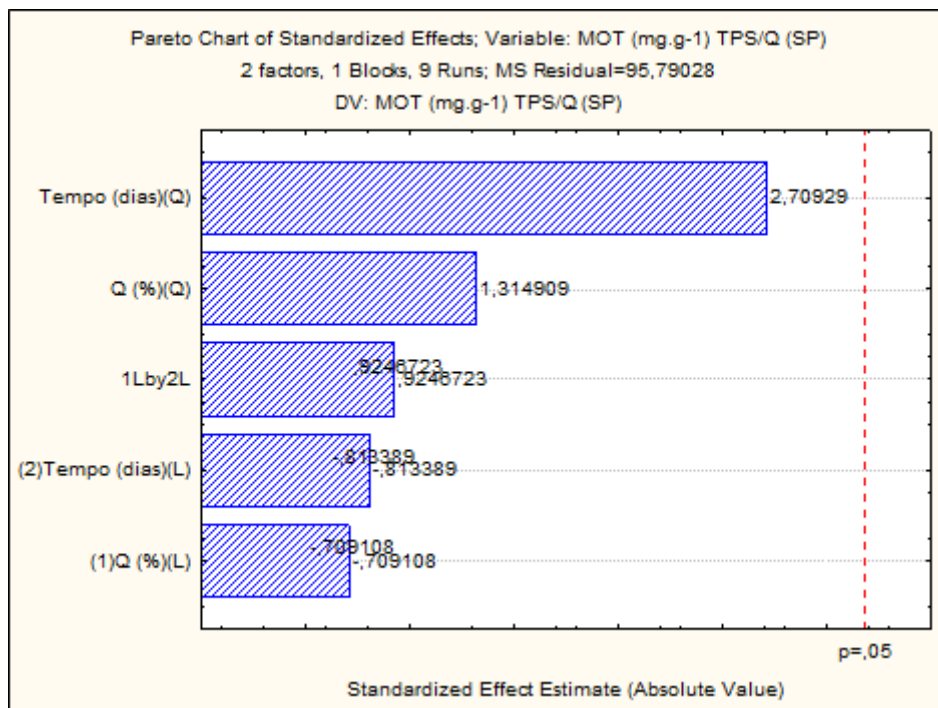


Figura 88. Diagrama de Pareto da variável MOT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

Como visualizado para as blendas TPS/Q para o solo puro (SP), as variáveis dependentes C-mic e COT mostraram resultados para *p-valor* inferiores a 0,05 (grau de significância acima de 95%), para variável independente, tempo de ensaio (linear (L) e quadrático (Q)), levando-se a conclusão que os resultados obtidos são significativos, de acordo com o tempo de ensaio.

As superfícies de resposta mostram as tendências dos valores de C-mic, COT, MOT do solo puro (SP) das blendas de TPS/Q, de acordo com a quantidade de quitosana e o tempo de biodegradação das blendas.

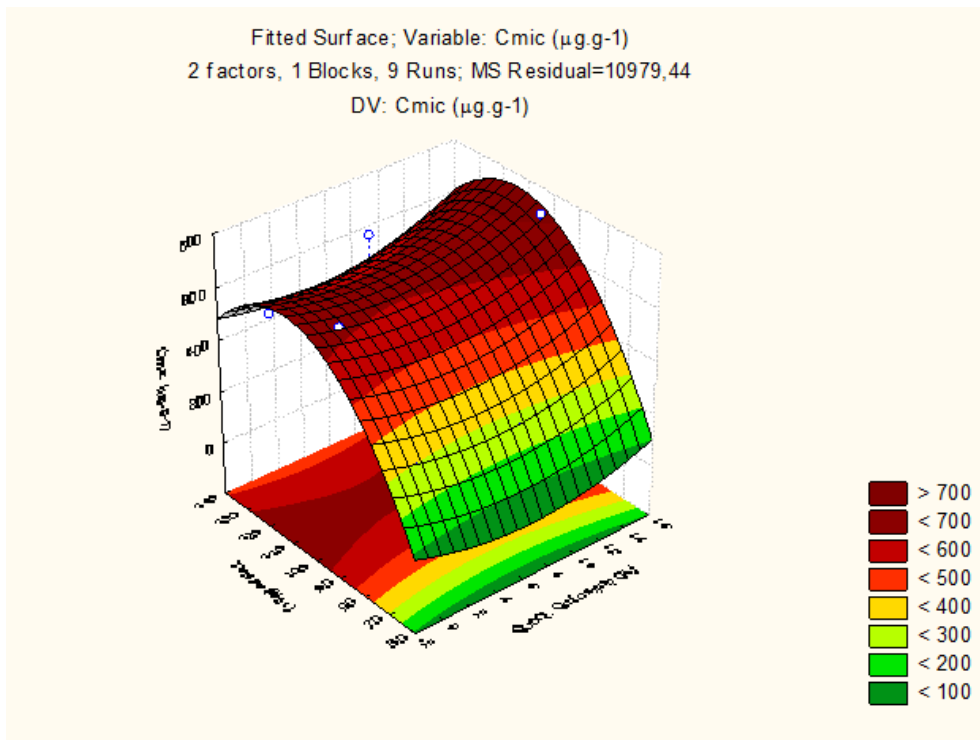


Figura 89. Superfície de resposta da variável C-mic do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

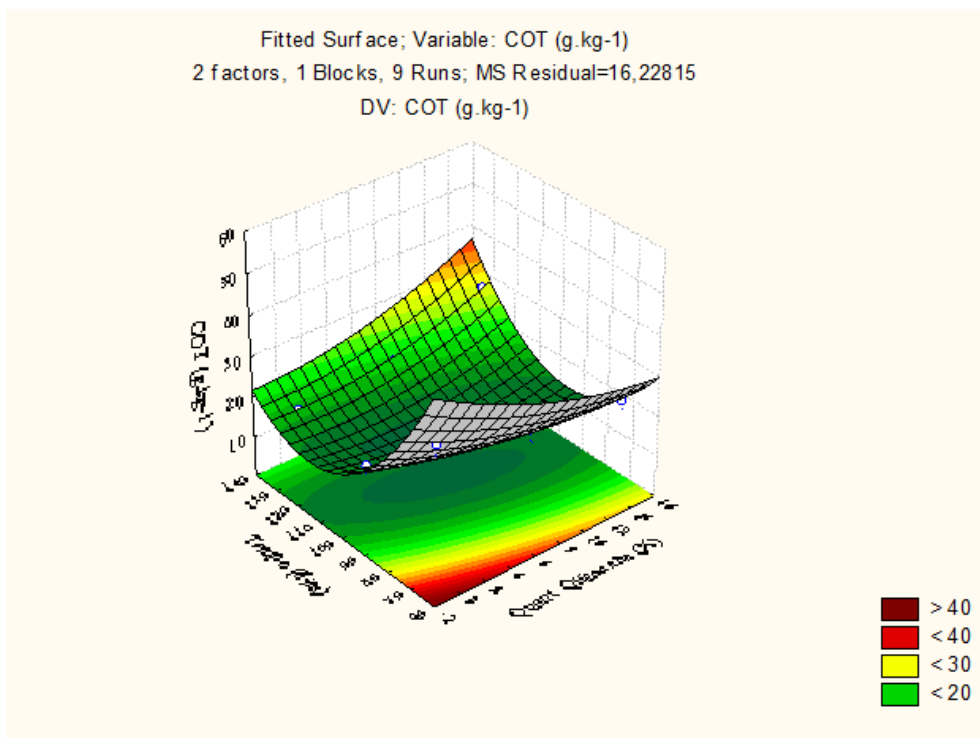


Figura 90. Superfície de resposta da variável COT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

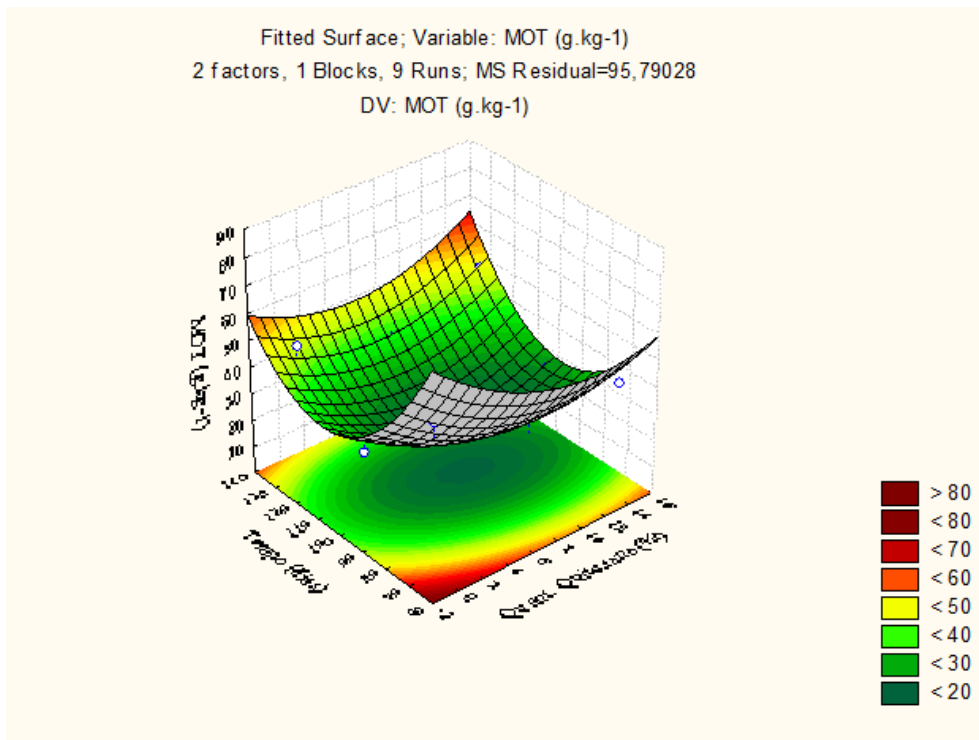


Figura 91. Superfície de resposta da variável MOT do solo puro (SP) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

As superfícies de resposta dos resultados de carbono de biomassa microbiana, carbono orgânico total e massa orgânica total para o solo puro após a biodegradação das blendas de TPS/Q mostram que a tendência de obtenção dos maiores resultados de C-mic ocorre em períodos de biodegradação maiores (100-120 dias), porém sem muita interferência da quantidade de quitosana. Nos casos de carbono orgânico total e massa e massa orgânica total, a tendência de obtenção de maiores resultados de COT e MOT ocorre para as blendas sem quitosana e em baixos períodos de ensaio de biodegradação, abaixo de 60 dias.

Os diagramas de Pareto das variáveis C-mic, COT, MOT para solo+húmus (SH) após biodegradação das blendas de TPS/Q (Figuras 91 - 93) e as superfícies de resposta (Figuras 94 - 96).

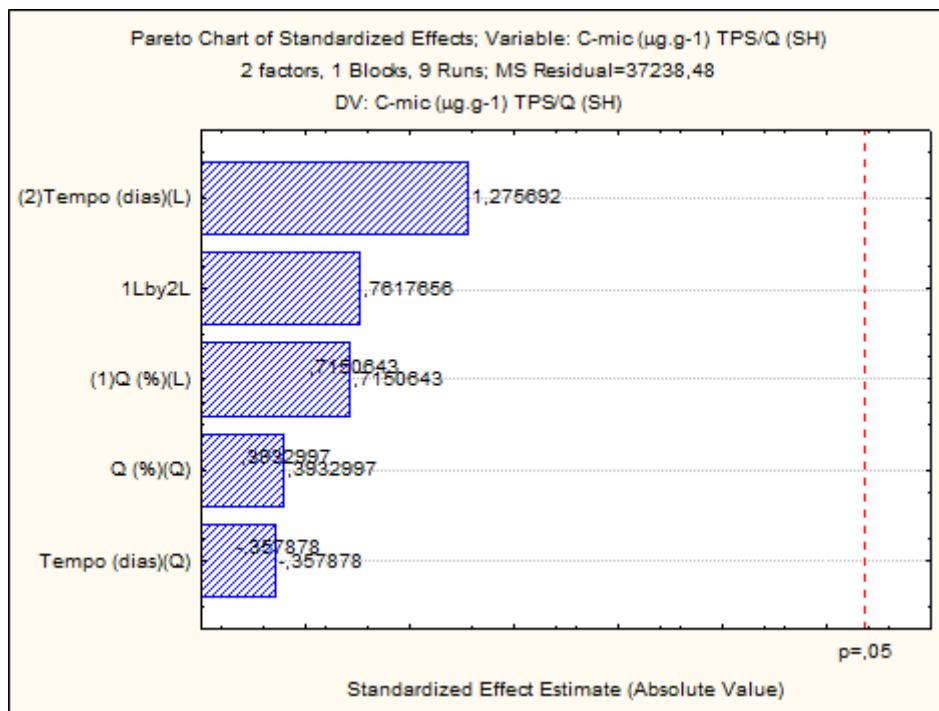


Figura 92. Diagrama de Pareto da variável C-mic do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

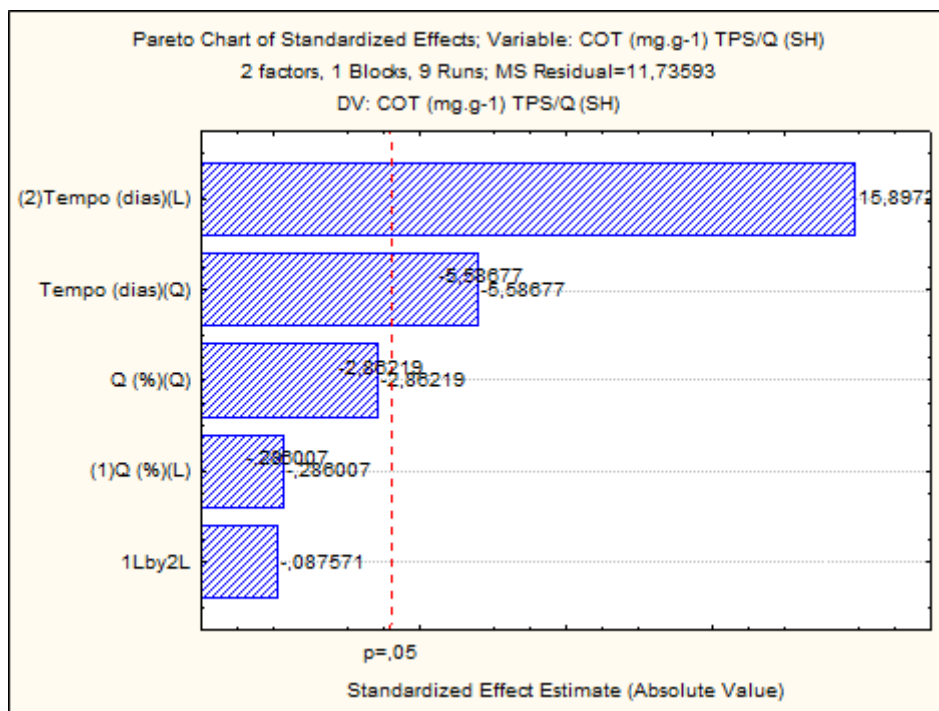


Figura 93. Diagrama de Pareto da variável COT do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

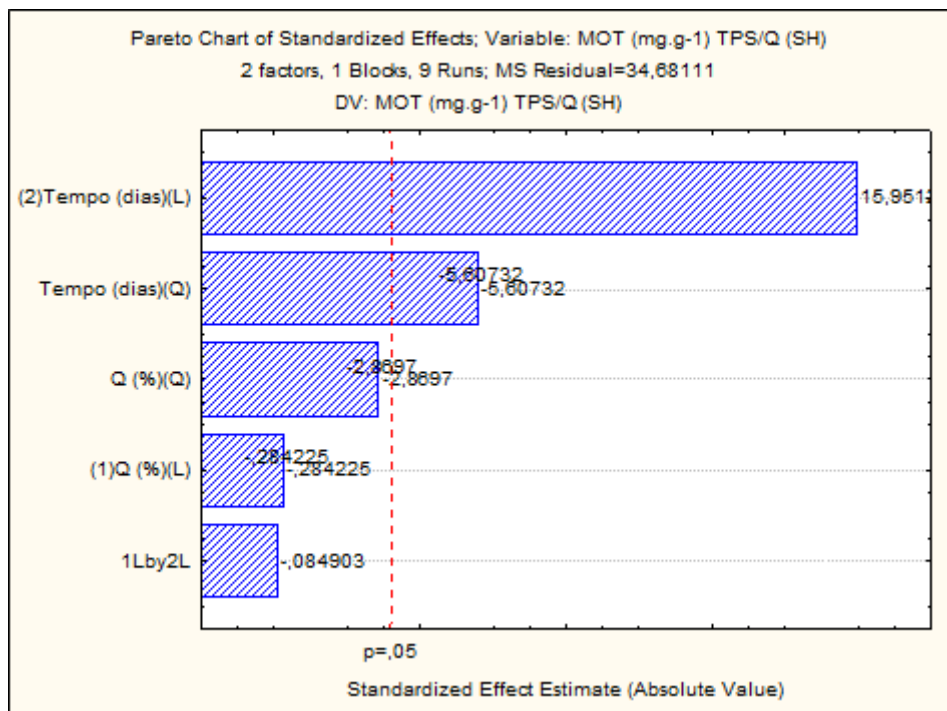


Figura 94. Diagrama de Pareto da variável MOT do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

Os diagramas de Pareto para o solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de TPS/Q mostram a significância dos resultados das variáveis carbono orgânico total (COT) e massa orgânica total (MOT), com grau de significância dos resultados acima de 95%, nas condições analisadas, em dependência ao tempo de ensaio. Não se verifica o mesmo comportamento para carbono de biomassa microbiana. Porém, o tempo de ensaio parece ter alguma significância para a variável de concentração de biomassa microbiana.

As superfícies de resposta mostram as tendências dos valores de C-mic, COT, MOT do solo+húmus (SH) das blendas de TPS/Q, de acordo com a quantidade de quitosana e o tempo de biodegradação das blendas.

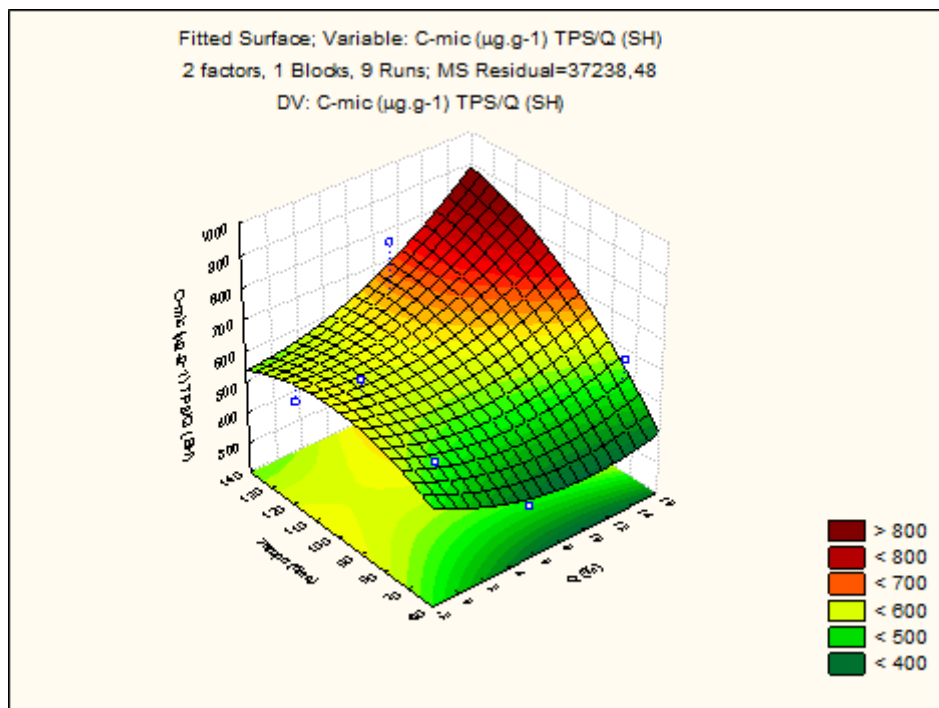


Figura 95. Superfície de resposta da variável C-mic do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

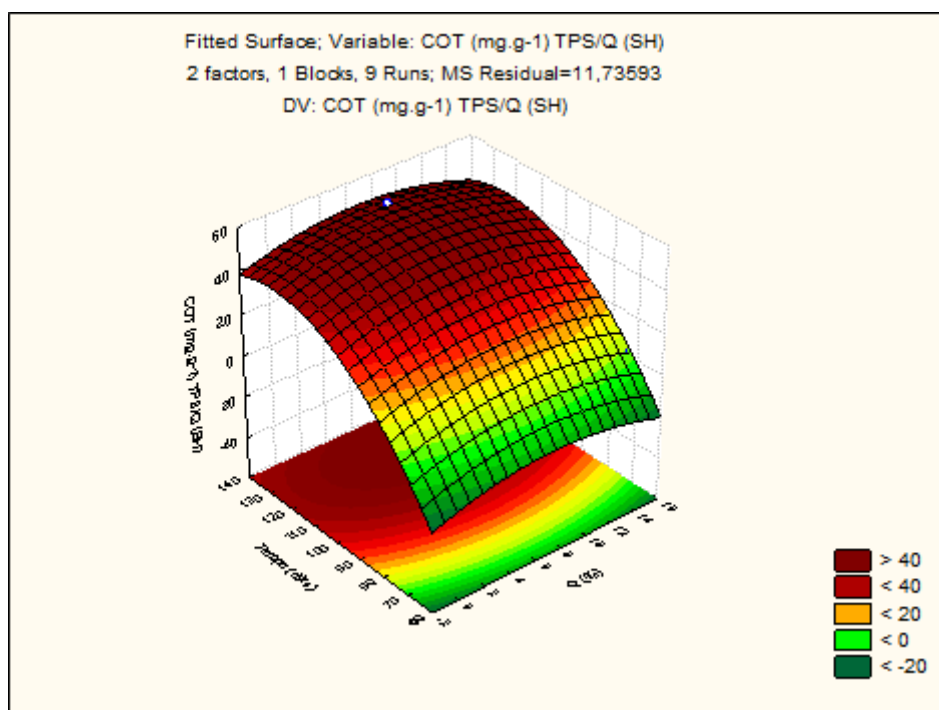


Figura 96. Superfície de resposta da variável COT do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

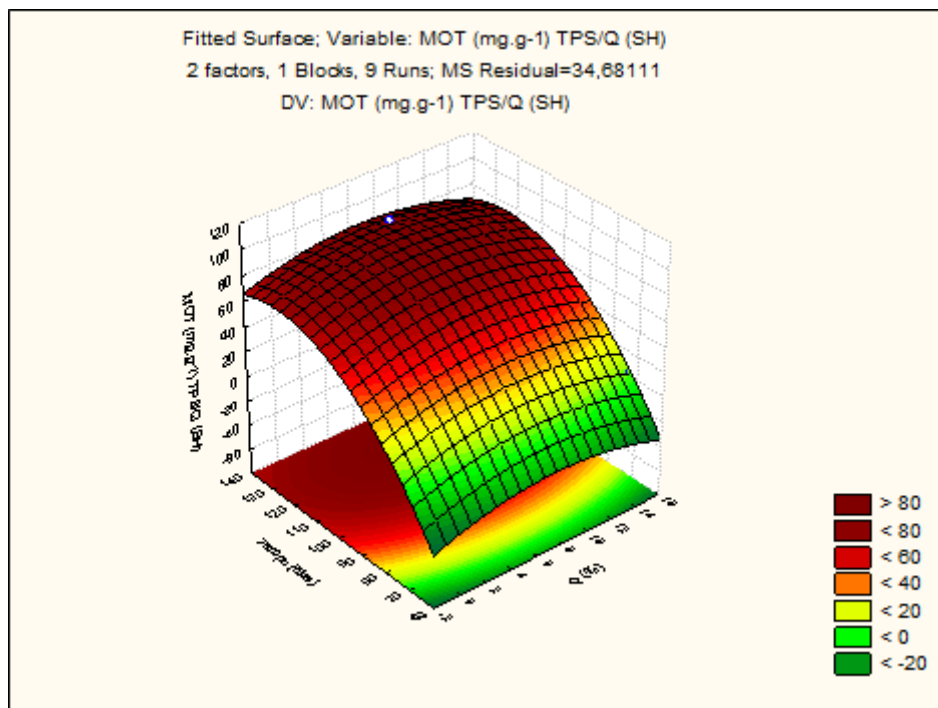
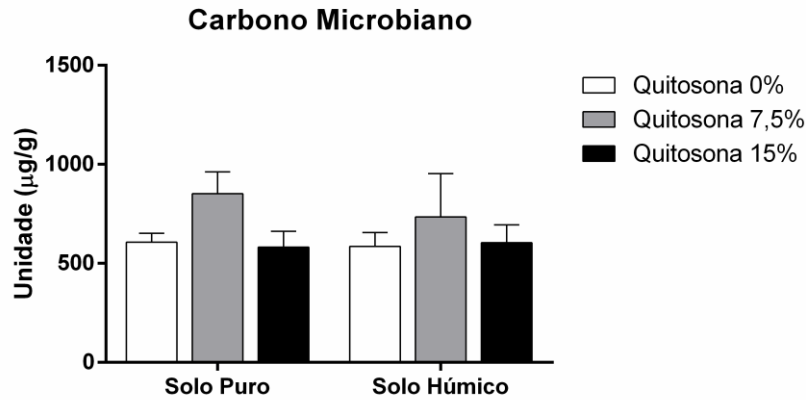


Figura 97. Superfície de resposta da variável MOT do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de TPS/Q em no período de biodegradação de 70 - 130 dias.

As superfícies de resposta dos resultados de carbono de biomassa microbiana, carbono orgânico total e massa orgânica total para o solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas de TPS/Q mostram que a tendência de obtenção dos maiores resultados de C-mic ocorre em períodos de biodegradação maiores (120-130 dias) e altas quantidades de quitosana ($\cong 15,0\%$). Nos casos de carbono orgânico total e massa e massa orgânica total, a tendência de obtenção de maiores resultados de COT e MOT ocorre para maiores períodos de biodegradação, porém sem muita influência da variação da quantidade de quitosana.

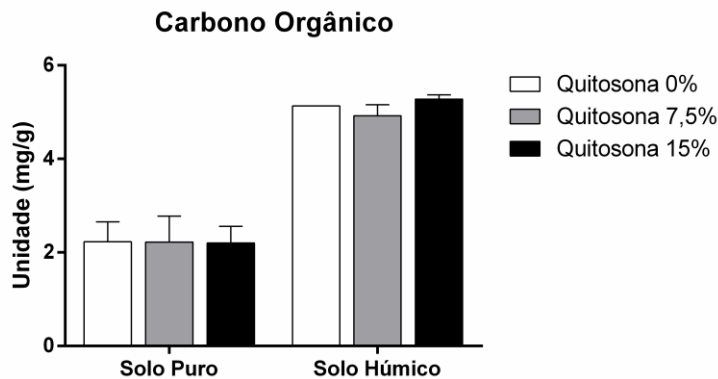
Analisando os resultados de (C-mic, COT, MOT) e perda de massa das blendas de PEBD/TPS/Q, pelo método ANOVA de duas vias e colocando como variáveis independentes a quantidade de quitosana e os tipos de solo (solo puro - SP e solo+húmus - SH), no período de 100 dias, não foram verificadas diferenças significativas da concentração de quitosana, do tipo de solo e nem da interação entre essas variáveis experimentais (Figura 97).



Variável Experimental	% de Variação	F (DFn, DFd)	P value
Interação	2.319	F (2, 12) = 0.1906	P = 0.8289
Solo	1.03	F (1, 12) = 0.1693	P = 0.6880
Quitosana	23.66	F (2, 12) = 1.945	P = 0.1855

Figura 98. Teste ANOVA dos resultados de C-mic dos solos SP e SH após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 100 dias.

Quanto a análise estatística de carbono orgânico total (COT) apresentada na Figura 99, foi verificado um efeito fortemente significativo do tipo do solo [F(1,9)=71,02; $p < 0,0001$]. Entretanto não houve diferenças significativas da concentração de quitosana e da interação entre as variáveis experimentais.



Variável Experimental	% de Variação	F (DFn, DFd)	P value
Interação	0.2592	F (2, 9) = 0.1041	P = 0.9022
Solo	88.41	F (1, 9) = 71.02	P < 0.0001
Quitosana	0.2043	F (2, 9) = 0.08204	P = 0.9219

Figura 99. Teste ANOVA dos resultados de COT dos solos SP e SH após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 100 dias.

No caso da avaliação dos resultados de massa orgânica total (MOT) (Figura 100), o tipo de solo teve um efeito fortemente significativo [F(1,9)= 71,11; $p < 0,0001$],

muito embora não tenham sido observadas diferenças da concentração de quitosana e da interação entre as variáveis experimentais o tipo de solo

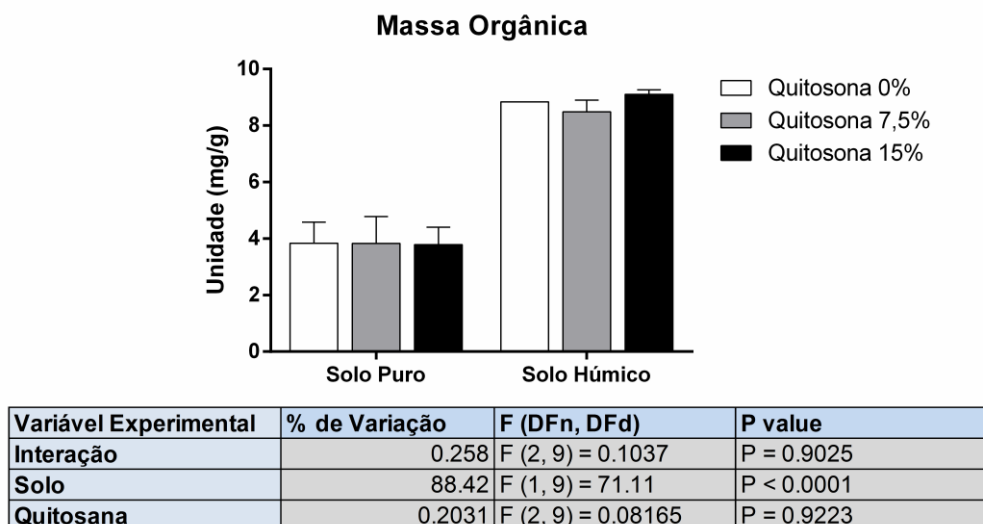


Figura 100. Teste ANOVA dos resultados de MOT dos solos SP e SH após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 100 dias.

Em relação a perda de massa (Figura 101) foi observado através do teste ANOVA que houve um efeito significativo da concentração de quitosana [F(2,12) = 3,90; p=0,04]. Entretanto, não houve diferenças significativas do tipo de solo e da interação entre as variáveis experimentais.

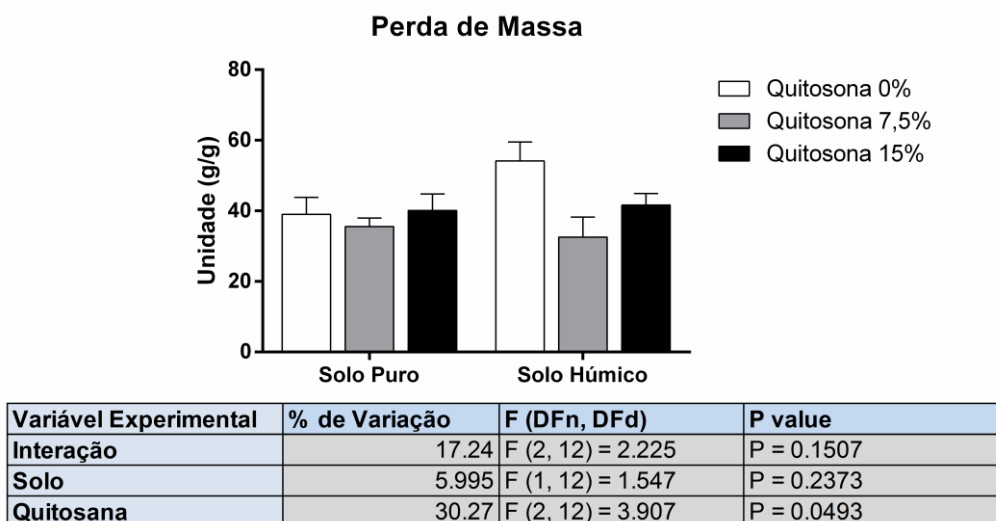


Figura 101. Teste ANOVA dos resultados de perda de massa dos solos SP e SH após a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, no período de 100 dias.

Avaliando os resultados obtidos pelo teste ANOVA especificamente para o período de 100 dias de ensaio de biodegradação, verificou-se que a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q causaram um aumento na concentração de carbono orgânico total e na massa de orgânica total, porém não aumentaram a concentração de C-biomassa microbiana, e esse aumento de carbono orgânico foi atribuído, especificamente, à biodegradação da blenda A₁ (0% Q) no solo+húmus. A presença da quitosana não modificou a biodegradação das blendas A₂ e A₃ nos dois tipos de solo.

6.4.2.4 Resultados de pH e umidade dos solos (SP e SH) relacionados à biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q

Segundo Leite e Araújo (2007) e Valente *et al.* (2009) a aeração ajuda a manter a temperatura ideal para os microrganismos. Além disso, a umidade considerada ideal para o processo varia de a 50% a 70% (CETESB, 1990). Níveis muito baixos de umidade (abaixo de 30%) inibem a atividade microbiana, enquanto que, um meio muito úmido (acima de 70%) resulta em decomposição lenta, condições de anaerobiose e lixiviação de nutrientes (LEITE & ARAÚJO, 2007; VALENTE *et al.*, 2009).

A faixa de pH considerada ótima para os microrganismos responsáveis pela degradação de matéria orgânica se encontra entre 5,5 e 8,5 (CAMPOS, 2008). Deste modo, além das análises de carbono orgânico total, massa orgânica e carbono de biomassa microbiana, os solos SP e SH foram analisados quanto ao pH e a umidade nos períodos de 70, 100 e 130 dias.

As Figuras 102 - 105 apresentam as variações de pH e umidade dos solos: puro e compostado com húmus, após o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q, respectivamente.

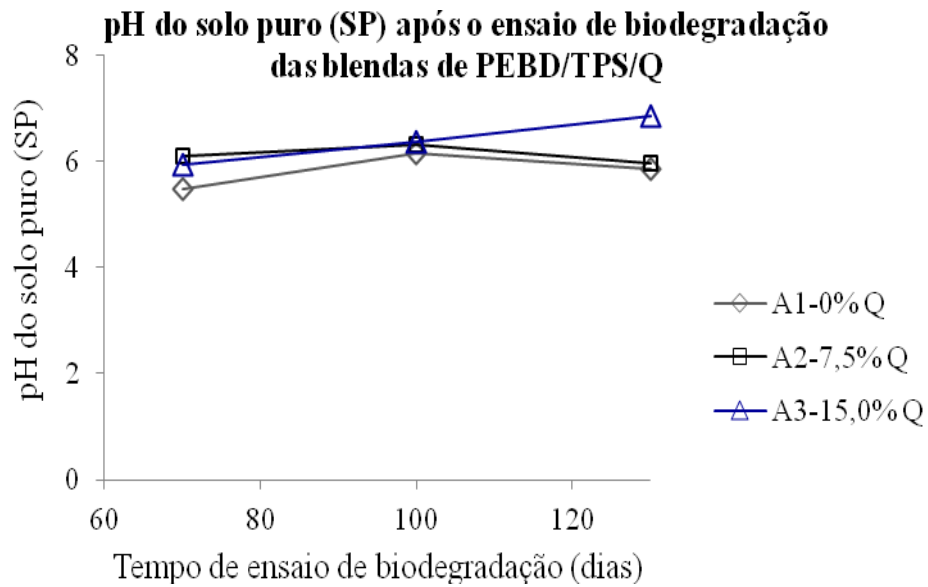


Figura 102. Variação do pH do solo puro (SP) após o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q

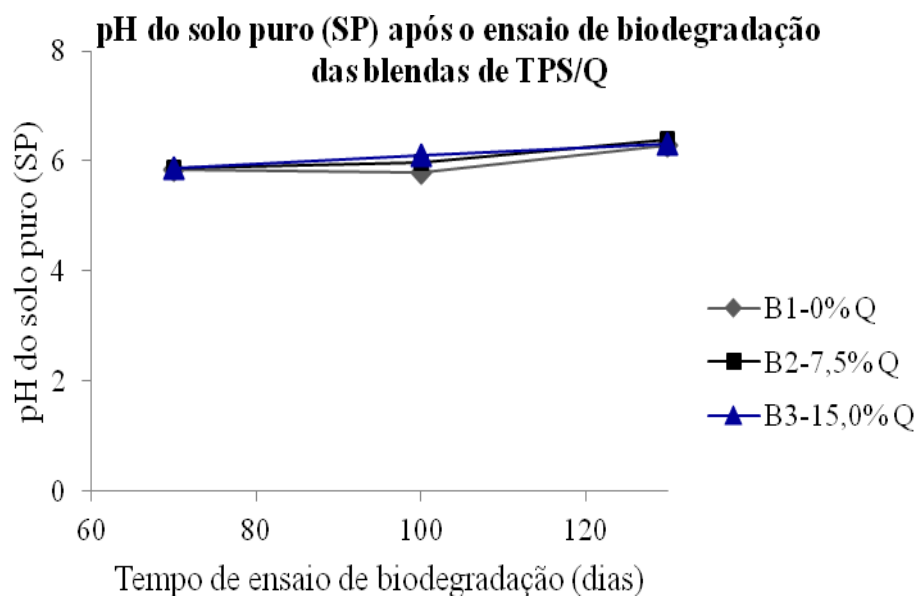


Figura 103. Variação do pH do solo puro (SP) após o ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q

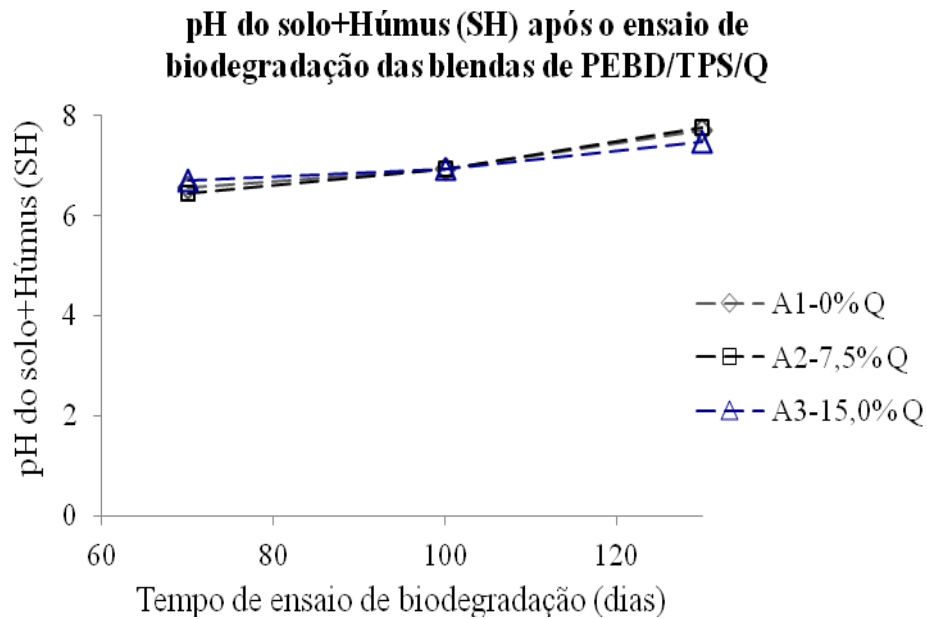


Figura 104. Variação do pH do solo+Húmus (SH) após o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q

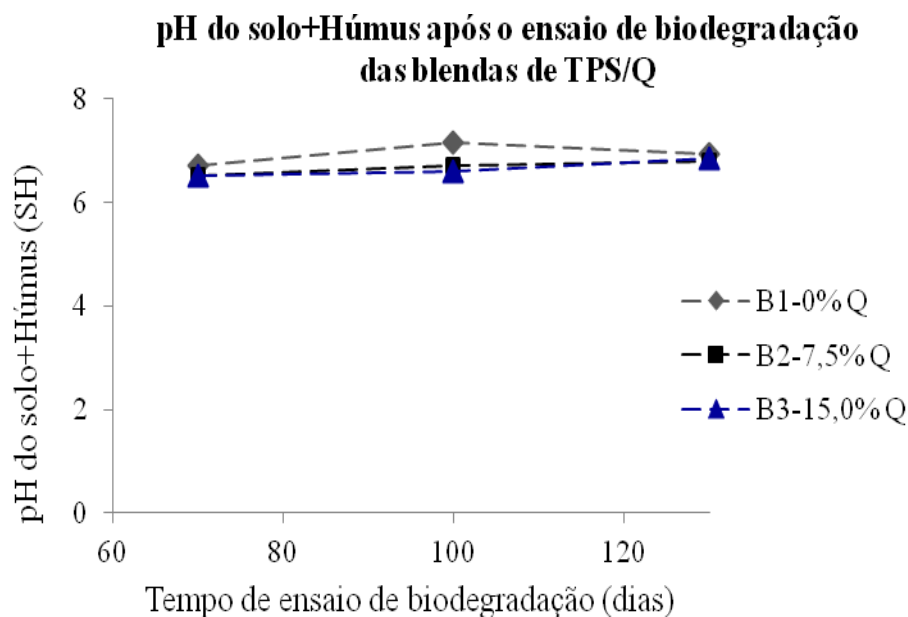


Figura 105. Variação do pH do solo+Húmus (SH) após o ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q

Pode-se observar que as diferentes composições das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q (Figuras 102 e 103) interferiram muito pouco no valor do pH do solo puro, que ficou em média igual a 6,1. No entanto avaliando as blendas que contém o polímero sintético, a tendência do valor de pH é aumentar com o aumento do tempo de ensaio.

A biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q no solo+húmus (SH) (Figura 104 e 105) causou um comportamento semelhante ao solo puro (SP), com mínima variação do pH do solo com a biodegradação das blendas. O comportamento quase uniforme do pH dos solos (SP e SH) foram relacionados não só a biodiversidade do solo, mas também a capacidade do solo se regenerar diante de estresses diversos, isto é, a resiliência do solo.

As Figuras 106 - 109 apresentam a variação da umidade dos solos (SP e SH) em relação ao tempo de ensaio, dependendo da biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q.

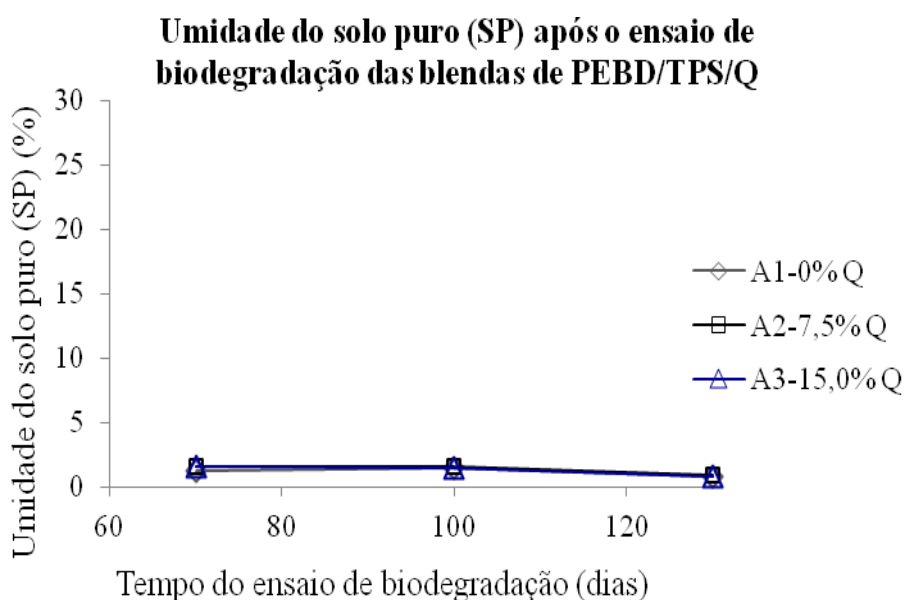


Figura 106. Variação da umidade no solo puro (SP) após o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q

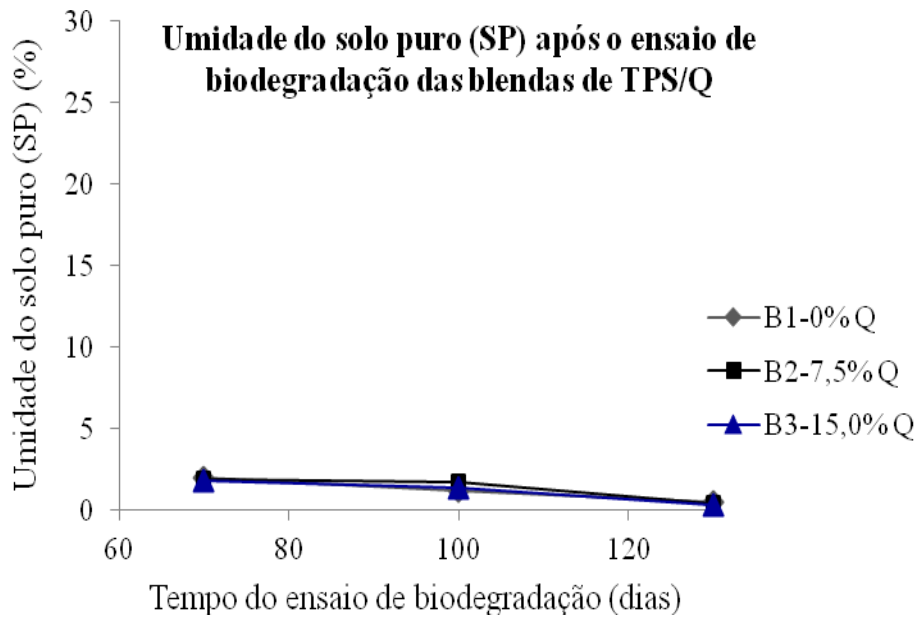


Figura 107. Variação da umidade no solo puro (SP) após o ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q

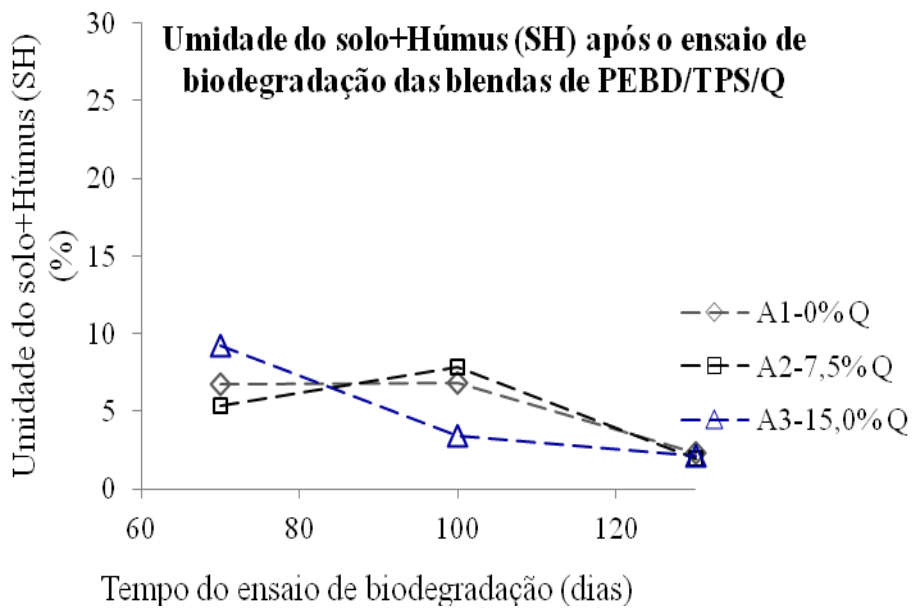


Figura 108. Variação da umidade no solo+húmus (SH) após o ensaio de biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q

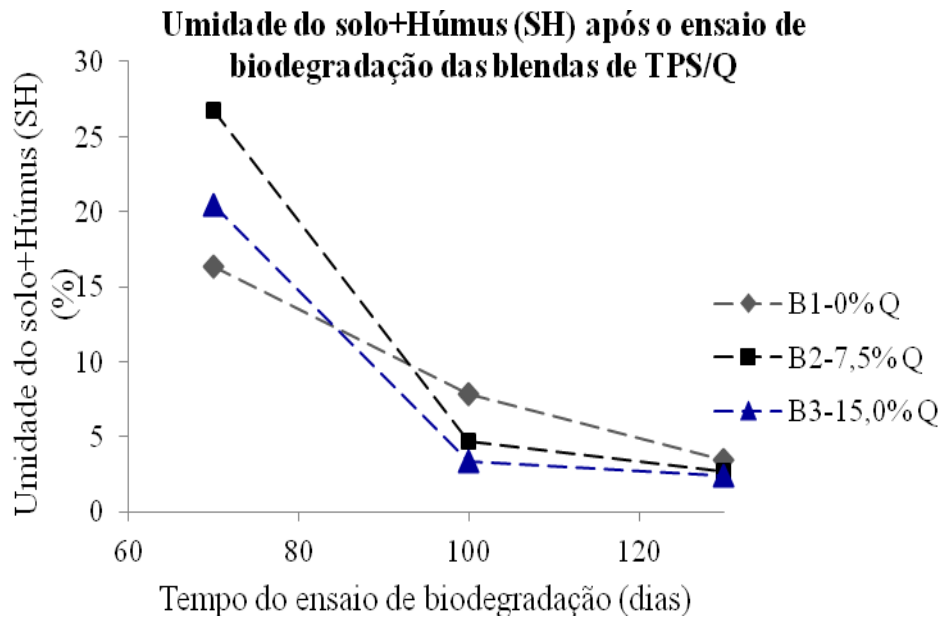


Figura 109. Variação da umidade no solo+húmus (SH) após o ensaio de biodegradação das blendas de TPS/Q

Pode-se observar pelas Figuras 106 e 107 que as blendas de PEBD/TPS/Q e TPS/Q apresentaram o mesmo comportamento de baixa absorção de umidade, além de nenhuma interferência da composição da blenda. Esses baixos valores de umidade não favorecem a ocorrência de um processo de biodegradação efetivo. Vale ressaltar que todos os ensaios foram realizados no período de outubro a janeiro.

Quanto aos resultados de umidade do solo+húmus (SH) após a biodegradação das blendas PEBD/TPS/Q e TPS/Q, ocorreu diferentemente da umidade em solo puro (SP), uma tendência de diminuição com o período de ensaio no solo+húmus. Esse resultado também pode ter sido influenciado pelo clima em que ocorreu o ensaio de biodegradação.

6.4.2.5. Resultados de análise microbiológica da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q)

Após o ensaio de biodegradação a amostra A2, contendo 7,5% de quitosana, foi analisada microbiologicamente (Figura 110).

Na análise microbiológica feita com a amostra contendo 7,5% de quitosana (A2) verificou-se o crescimento microbiano após 24 horas em toda a Placa de Petri, menos nos locais próximos à amostra, fato que fortalece a tese da presença de quitosana na

amostra biodegradada e a sua ação bactericida e fungicida, o que não foi verificado nos dois tipos de solo. Esse comportamento corrobora o resultado encontrado na superfície de resposta da perda de massa da blenda PEBS/TPS/Q após 130 dias de ensaio de biodegradação em solo puro.

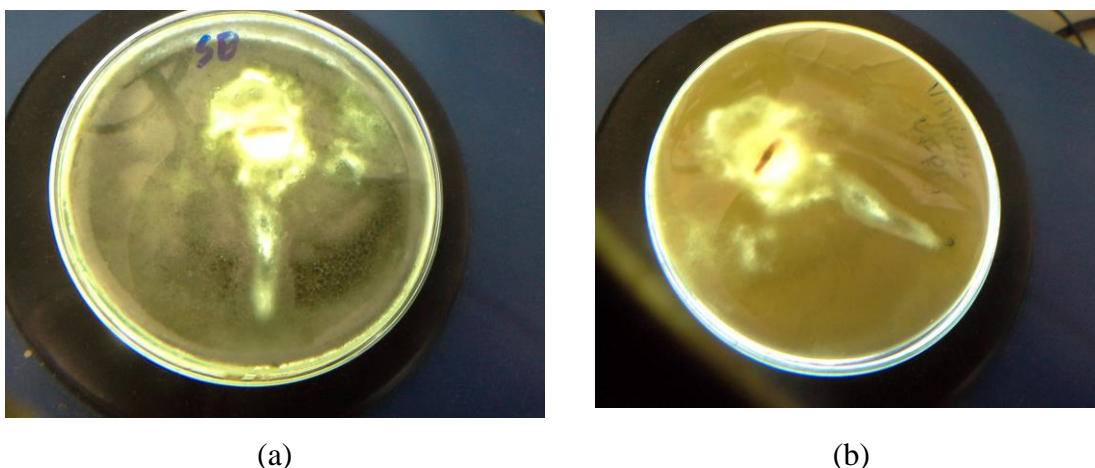


Figura 110. Análise microbiológica da blenda de PEBD/TPS/Q (7,5% Q) após o ensaio de biodegradação no solo puro (SP) no período de 130 dias

6.5. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Quitosana após o ensaio de biodegradação

As blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dissipada (MEV/EDS) após terem sido submetidas ao ensaio de biodegradação nos períodos de 10, 40, 70, 100 e 130 dias.

6.5.1. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

A técnica espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) permitiu a identificação de grupos funcionais presentes nas cadeias poliméricas, além de seu desaparecimento ou modificação em caso de biodegradação (SUDHAKAR *et al.*, 2007; ARKATKAR *et al.*, 2009). A utilização desta técnica

também possibilitou a investigação de mudanças no índice de cristalinidade do PEBD e do amido (BLOEMBERGEN *et al.*, 1986).

De acordo com Ammala *et al.*, 2011 e Weng *et al.*, 2011 o estudo a partir da verificação de bandas de carbonila (análise de FTIR), confirmou a degradação oxidativa das blendas de PEBD/TPS/Q, o que permitiu a quantificação das bandas através de suas intensidades, e também verificar a oxidação das cadeias a partir da medida das intensidades das bandas de carbonila (cetona e éster). Também pode-se quantificar bandas na região de 3385-3281 cm^{-1} , indicando que mais grupos hidroxila e carboxílicos foram formados (PASSOS, 2013).

6.5.1.1. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP).

As Figuras 111 - 116 apresentam os espectros de FTIR das blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP), nos períodos de 10, 40, 70, 100 e 130 dias, e as razões entre as bandas mais características.

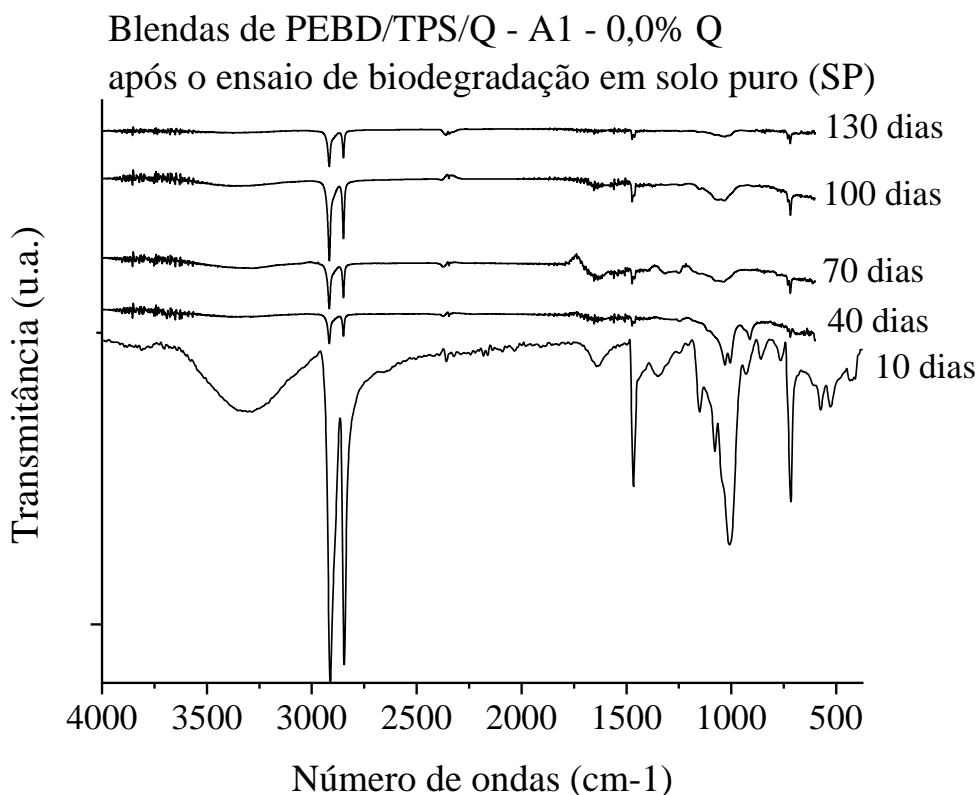


Figura 111. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP)

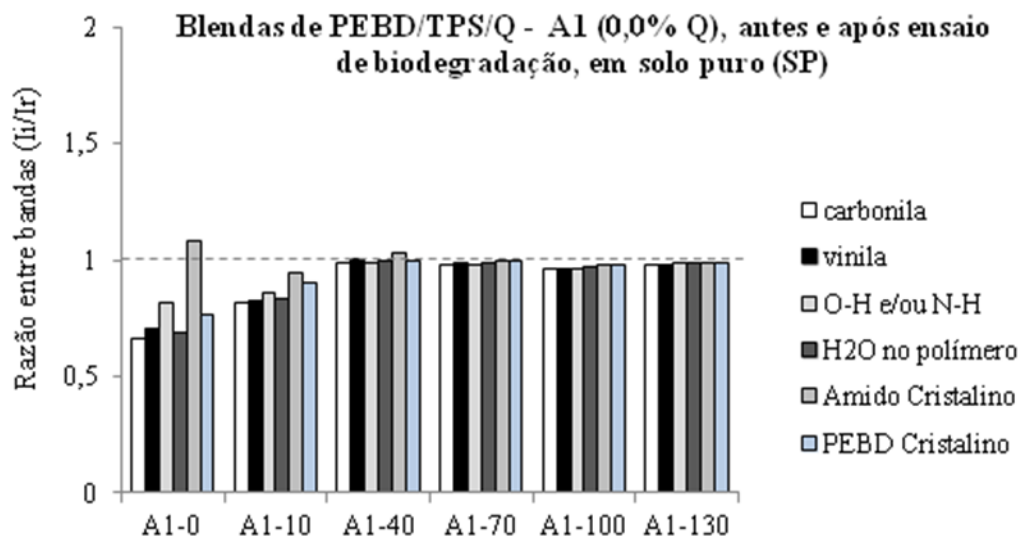


Figura 112. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H₂O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q).

Pode-se observar pela Figura 111 que o espectro da amostra A1 (blenda de PEBD/TPS/Q - 0% Q) diminui a intensidade de suas bandas mais características após 10 dias de ensaio de biodegradação. As únicas bandas que permanecem mais intensas são as bandas referentes a matriz polimérica de PEBD, isto é, próximas a 2926 e 2852 cm⁻¹ atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de grupos C-H, respectivamente. Também ainda foram verificadas as bandas em torno de 1473 e 1464 cm⁻¹ e 731 e 719 cm⁻¹ atribuídas à vibração e deformação angular de grupos C-H (CH₂), cristalinos e amorfos, respectivamente.

A Figura 112 exhibe as variações das razões entre as bandas de FTIR de carbonila, vinila, hidroxila ou grupos N-H e cristalinidade de amido e PEBD após o ensaio de biodegradação. Pode-se verificar por esta figura que a técnica de FTIR serviu para confirmar a presença de grupamentos carboxílicos, com valores de absorbância crescentes após 10 dias de ensaio de biodegradação da blenda A1, indicando que durante a biodegradação ocorreu a possível oxidação das cadeias entre 10 e 40 dias de ensaio. Após esse tempo ocorreu uma uniformidade dos valores de índice de carbonila (grupos carboxílicos). O crescimento dos valores dos índices de grupamentos vinila foi atribuído principalmente a presença de grupamentos de término das cadeias de PEBD

ainda presentes nas blendas biodegradadas, ou também ao processo de degradação das cadeias amido ou quitosana, iniciado durante o processamento e continuado durante a submissão das blendas ao solo puro. A cristalinidade das cadeias de amido sofreu uma diminuição no início do ensaio de biodegradação (10 dias), porém voltou a aumentar à medida que aumentou o tempo de ensaio de biodegradação. Após o tempo de 70 dias de ensaio todas as razões apresentaram uma uniformidade, levando-se à conclusão que os segmentos amorfos das cadeias sofreram biodegradação, restando parte dos segmentos cristalinos ainda presentes.

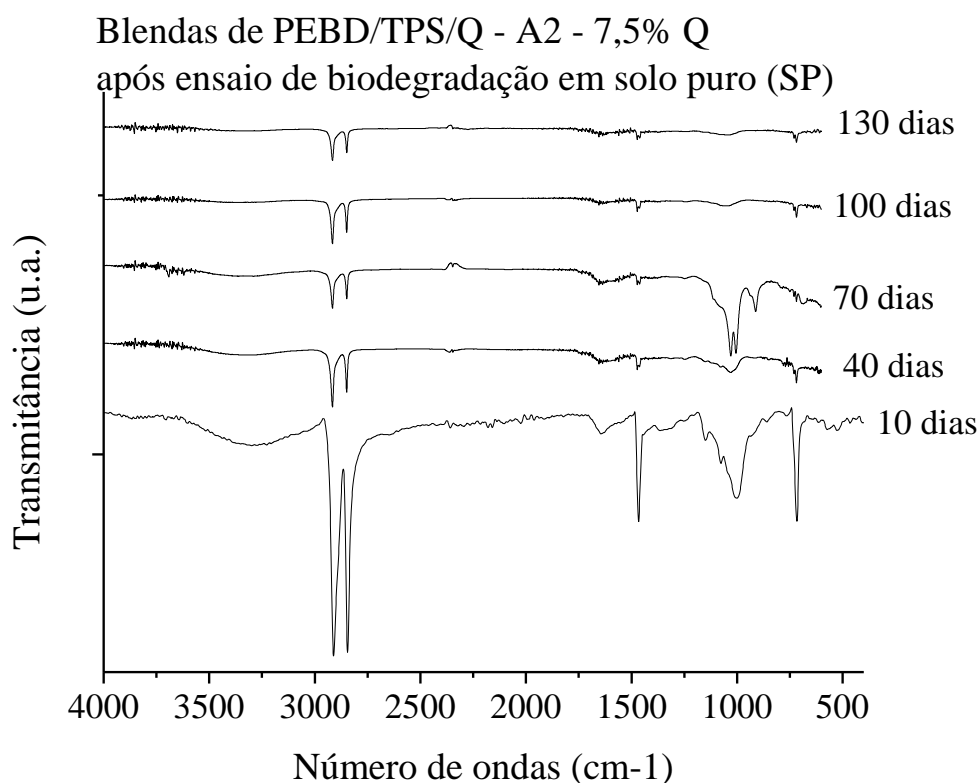


Figura 113. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP)

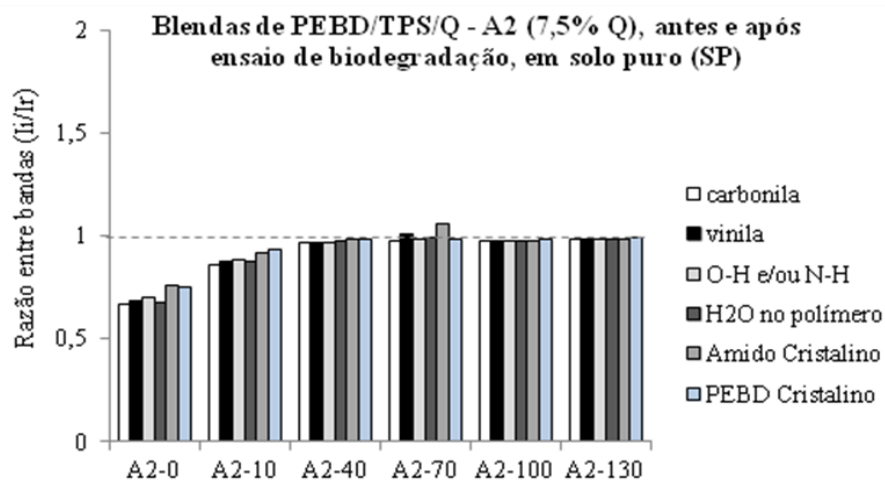


Figura 114. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H₂O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q).

Assim como os espectros apresentados para blenda A1 (Figura 110), os espectros da Figura 113 (blenda de PEBD/TPS/Q – 7,5% Q) mostram a diminuição de intensidade das suas bandas mais características após 10 dias de ensaio de biodegradação, permanecendo mais intensas as bandas referentes a matriz polimérica de PEBD, próximas a 2926 e 2852 cm⁻¹ atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de grupos C-H, respectivamente e também as bandas verificadas em torno de 1473 e 1464 cm⁻¹ e 731 e 719 cm⁻¹ atribuídas à vibração e deformação angular de grupos C-H (CH₂), cristalinos e amorfos, respectivamente, mostrando a lenta biodegradação da matriz de PEBD nesse período de ensaio.

Pela Figura 114 pode-se confirmar a presença de grupamentos carboxílicos, também com valores de absorvância crescentes após 10 dias de ensaio de biodegradação, indicando a ocorrência de oxidação das cadeias poliméricas de amido e quitosana e cadeias amorfas de PEBD, confirmada pelo aumento das razões das bandas de carbonila, hidroxila e cristalinidade. Após esse tempo ocorreu uma uniformidade dos valores de índice de carbonila (grupos carboxílicos). O crescimento dos valores dos índices de grupamentos vinila também foi atribuído principalmente a presença de grupamentos de término das cadeias de PEBD ainda presentes nas blendas biodegradadas, ou também ao processo de degradação das cadeias amido ou quitosana, iniciado durante o processamento e continuado durante a submissão das blendas ao solo puro. A uniformidade de todas as razões após o tempo de 70 dias de ensaio foi atribuído segmentos cristalinos ainda presentes nas blendas.

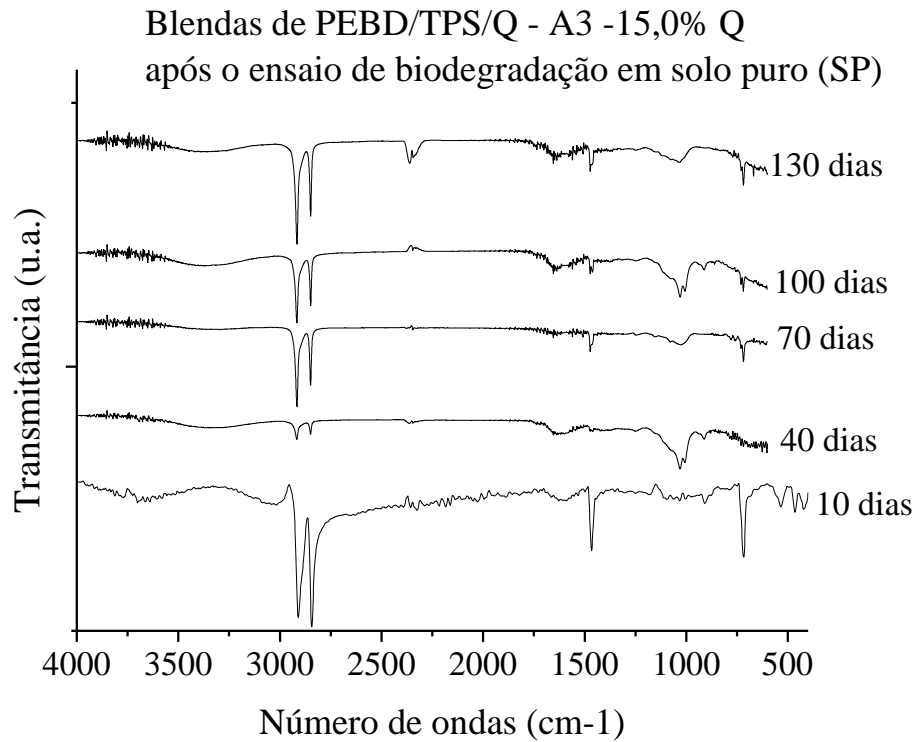


Figura 115. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP)

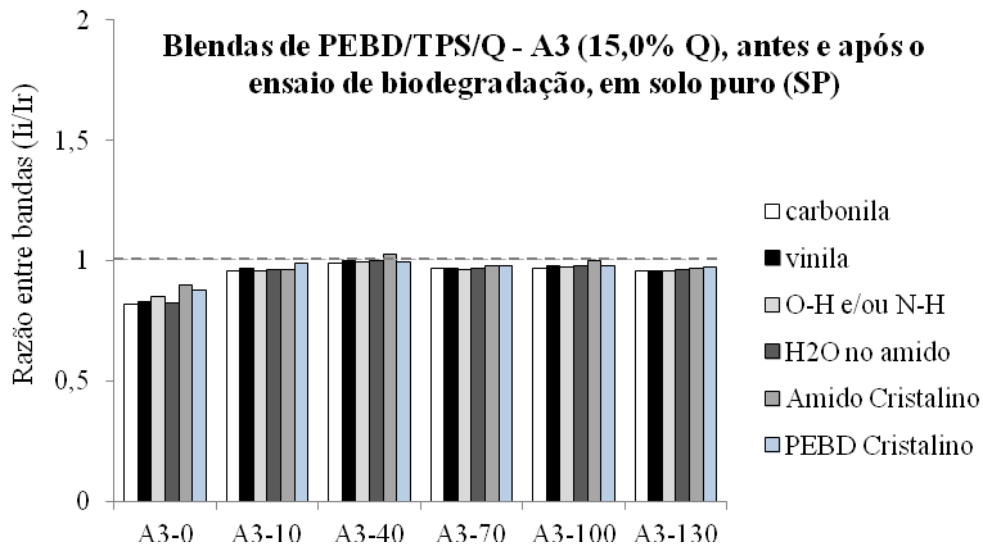


Figura 116. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H₂O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q).

A blenda contendo 15,0% de quitosana (A3) também apresentou diminuição da intensidade das suas bandas mais características após 10 dias de ensaio de biodegradação, porém essa diminuição foi menos significativa quanto na ausência de quitosana ou na blenda contendo 7,5% de quitosana. No entanto, a blenda A3 ainda manteve as bandas referentes a matriz polimérica de PEBD, mais intensas, próximas a 2926 e 2852 cm^{-1} (deformação axial assimétrica e simétrica de grupos C-H, respectivamente) e em torno de 1473 e 1464 cm^{-1} e 731 e 719 cm^{-1} (vibração e deformação angular de grupos C-H (CH_2), cristalinos e amorfos, respectivamente), confirmando a lenta biodegradação da matriz de PEBD nesse período de ensaio. Além das bandas características da matriz de PEBD foram detectadas ainda a presença das bandas entre 1637-1459 cm^{-1} atribuídas a deformação axial de C-C de anel e em 1217 cm^{-1} a banda referente a deformação axial de C-O, confirmando a presença de cadeias de amido e/ou quitosana.

Pela Figura 115 pode-se confirmar a variação de todos os grupamentos analisados no FTIR, como possíveis indicadores de ocorrência de biodegradação. Porém, a presença de 15,0% de quitosana tornou esse comportamento menos susceptível, como mostrado na figura, pela pouca diferença entre as razões das bandas calculadas nos períodos de 10 e 40 dias de ensaio de biodegradação.

6.5.1.2. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH).

As Figuras 117 - 122 apresentam os espectros de FTIR das blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH), nos períodos de 10, 40, 70, 100 e 130 dias, e as razões entre as bandas mais características.

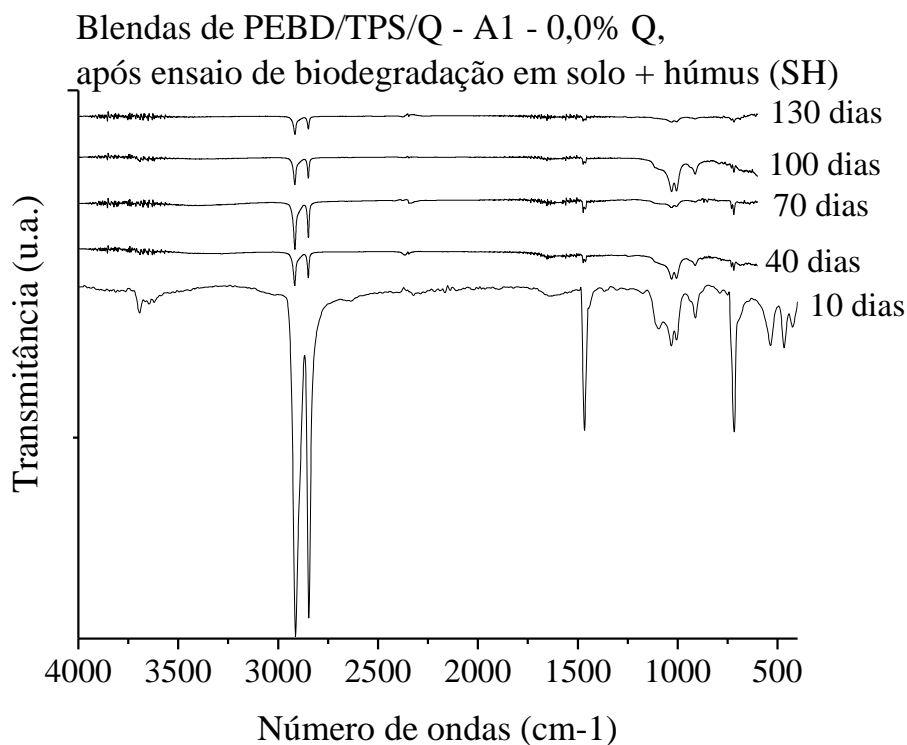


Figura 117. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH)

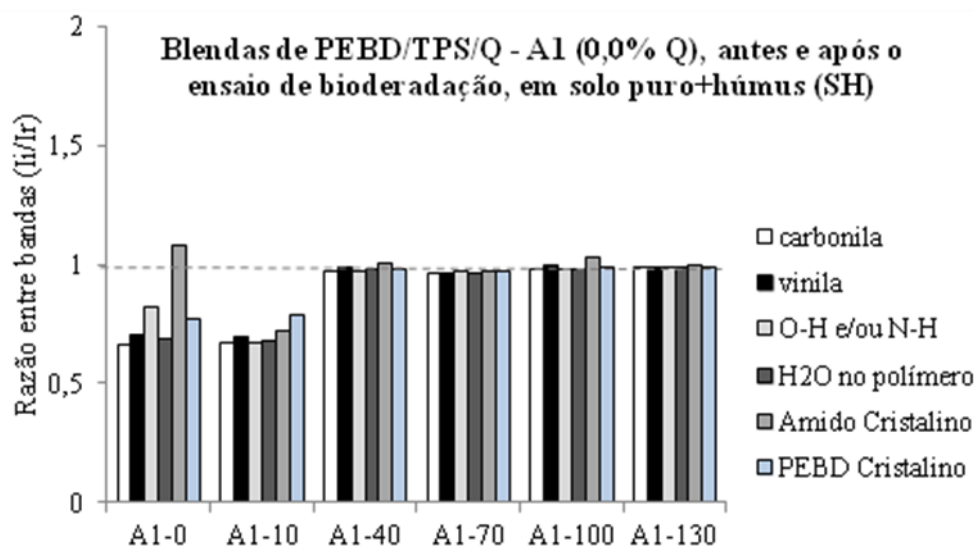


Figura 118. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H₂O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q).

Semelhante ao comportamento da blenda A1 (blenda de PEBD/TPS/Q - 0% Q), em solo puro, pode-se observar pela Figura 116 é que o espectro da amostra A1 em solo+húmus diminuiu a intensidade de suas bandas mais características após 10 dias de ensaio de biodegradação, permanecendo mais intensas as bandas referentes a matriz polimérica de PEBD próximas a 2926 e 2852 cm^{-1} atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica de grupos C-H, respectivamente, e também as bandas em torno de 1473 e 1464 cm^{-1} e 731 e 719 cm^{-1} atribuídas à vibração e deformação angular de grupos C-H (CH_2), cristalinos e amorfos, respectivamente.

Pela Figura 118 pode-se confirmar a variação de todos os grupamentos analisados no FTIR, como possíveis indicadores de ocorrência de biodegradação. Porém a ausência de quitosana tornou esse comportamento mais pronunciado, como mostrado na figura, pela diferença bastante significativa entre as razões das bandas calculadas nos períodos de 10 e 40 dias de ensaio de biodegradação. Também pode ser verificado que as cadeias de amido variaram bastante sua razão entre bandas de cristalinidade, confirmando a degradação das cadeias amorfas de amido.

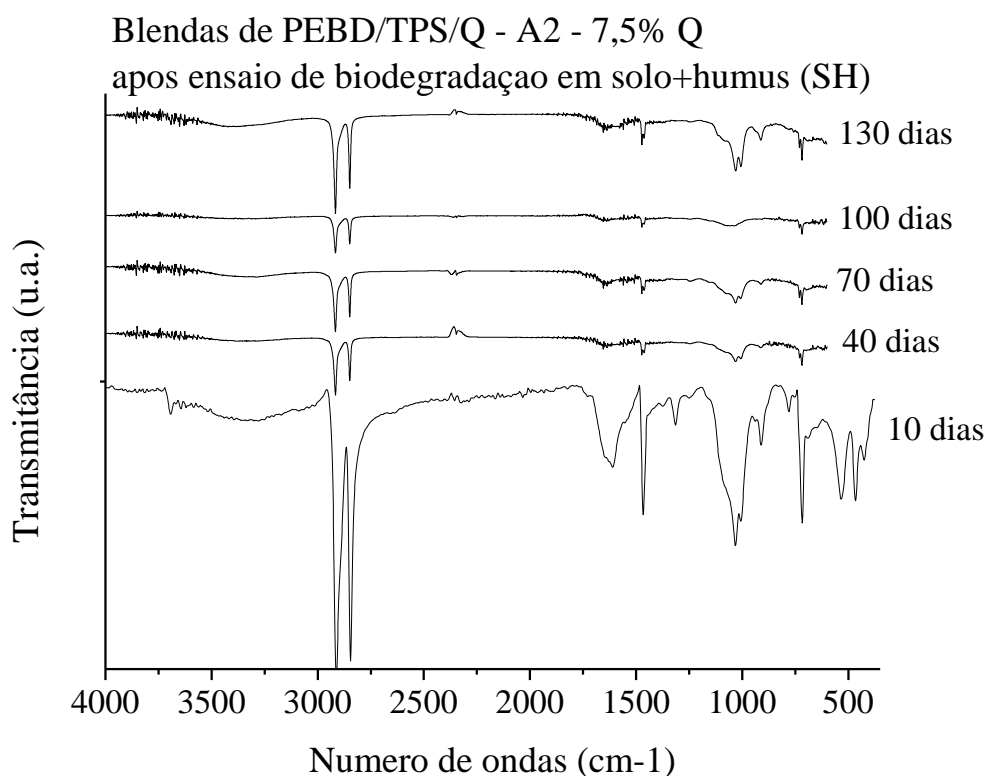


Figura 119. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH)

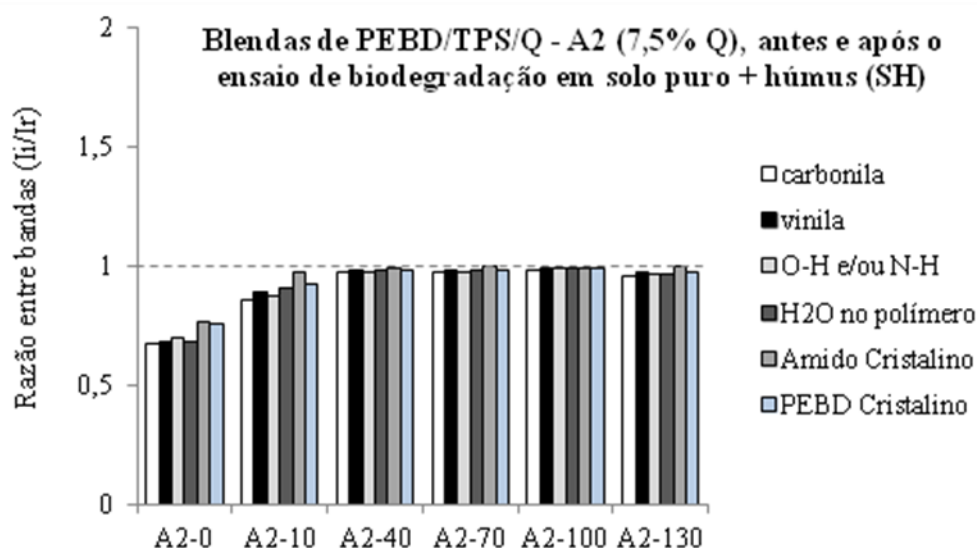


Figura 120. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H₂O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q).

A blenda contendo 7,5% de quitosana (A2) também apresentou diminuição da intensidade das suas bandas mais características após 10 dias de ensaio de biodegradação, porém essa diminuição foi menos significativa, sendo detectadas ainda bandas referentes a matriz polimérica de PEBD (2926 e 2852 cm⁻¹ - deformação axial assimétrica e simétrica de grupos C-H, respectivamente e 1473 e 1464 cm⁻¹ e 731 e 719 cm⁻¹ - vibração e deformação angular de grupos C-H e CH₂, cristalinos e amorfos, respectivamente). Além disso, foram detectadas as bandas entre 1637-1459 cm⁻¹ atribuídas a deformação axial de C-C de anel e em 1217 cm⁻¹ a banda referente a deformação axial de C-O, confirmando a presença de cadeias de amido e/ou quitosana após o período de degradação.

A Figura 120 confirma a variação de todos os grupamentos analisados no FTIR, como possíveis indicadores de ocorrência de biodegradação, principalmente entre 10 e 40 dias de ensaio. Porém a presença de 7,5% em massa, de quitosana, tornou esse comportamento menos pronunciado, como mostrado na figura, pela pequena diferença entre as razões das bandas calculadas nos períodos de 10 e 40 dias de ensaio de biodegradação.

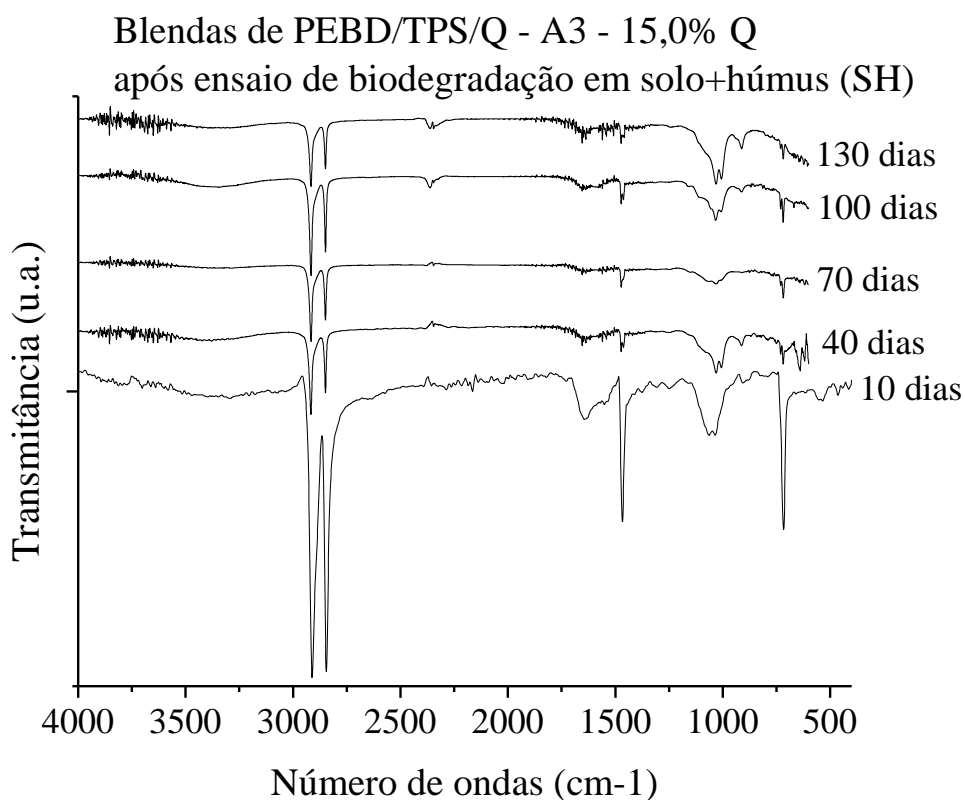


Figura 121. Espectros de FTIR da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH)

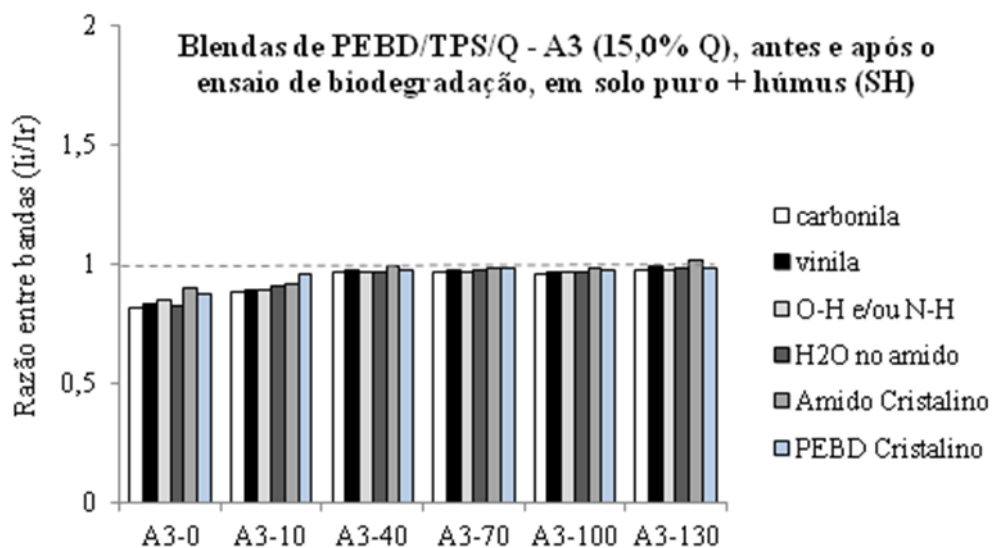


Figura 122. Razões entre as bandas características dos índices de carbonila, vinila, OH ou NH associadas, H₂O presente na estrutura dos polímeros e cristalinidade do PEBD, medidas na blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q).

Analisando a Figura 121 contendo os espectros da blenda A3 (PEBD/TPS/Q – 15,0% Q) verifica-se que o comportamento dos espectros é semelhante aos apresentados pela blenda A2. Também ocorreu diminuição das intensidades das bandas mais características após 10 dias de ensaio de biodegradação, porém essa diminuição foi menos significativa, sendo detectadas ainda bandas referentes a matriz polimérica de PEBD (2926 e 2852 cm^{-1} - deformação axial assimétrica e simétrica de grupos C-H, respectivamente e 1473 e 1464 cm^{-1} e 731 e 719 cm^{-1} - vibração e deformação angular de grupos C-H e CH_2 , cristalinos e amorfos, respectivamente), além das bandas entre 1637-1459 cm^{-1} atribuídas a deformação axial de C-C de anel e em 1217 cm^{-1} a banda referente a deformação axial de C-O, confirmando a presença de cadeias de amido e/ou quitosana após o período de degradação.

Confirmando a ocorrência de biodegradação, a Figura 122 apresenta a variação de todos os grupamentos analisados no FTIR. Porém a presença de 15,0% de quitosana tornou esse comportamento menos pronunciado, mostrado pela pequena diferença entre as razões das bandas calculadas nos períodos de 10 e 40 dias de ensaio de biodegradação.

6.5.2. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por difração de raios-X (DRX).

A técnica de difração de raios-X (DRX) permitiu analisar o grau de cristalinidade das blendas após o período de ensaio de biodegradação. De acordo com Barbanti *et al.*, 2006, o aumento do grau de cristalinidade de polímeros bioreabsorvíveis semicristalinos tem influência da disposição das cadeias poliméricas, com relação a taxa de absorção de água pelo material e posterior degradação da região amorfa, acarretando na formação de novos cristais, através do rearranjo das cadeias de menor massa molar, originadas no processo de degradação.

Durante o processo de degradação há um aumento na cristalinidade do polímero, que é atribuída ao eventual desaparecimento das porções amorfas do polímero. A degradação das regiões amorfas ocorre, normalmente, antes das regiões cristalinas, pois os microrganismos produzem enzimas extracelulares que realizam uma degradação seletiva, o que se deve ao fato de as regiões amorfas não serem muito organizadas, possibilitando assim um melhor contato entre as enzimas e a cadeia polimérica (CHANDRA & RUSTGI, 1998; PASSOS, 2013)

6.5.2.1. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por difração de raios-X (DRX), em solo puro (SP).

As Figuras 123 - 125 apresentam as curvas de DRX das blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP), nos períodos de 10, 40, 70, 100 e 130 dias.

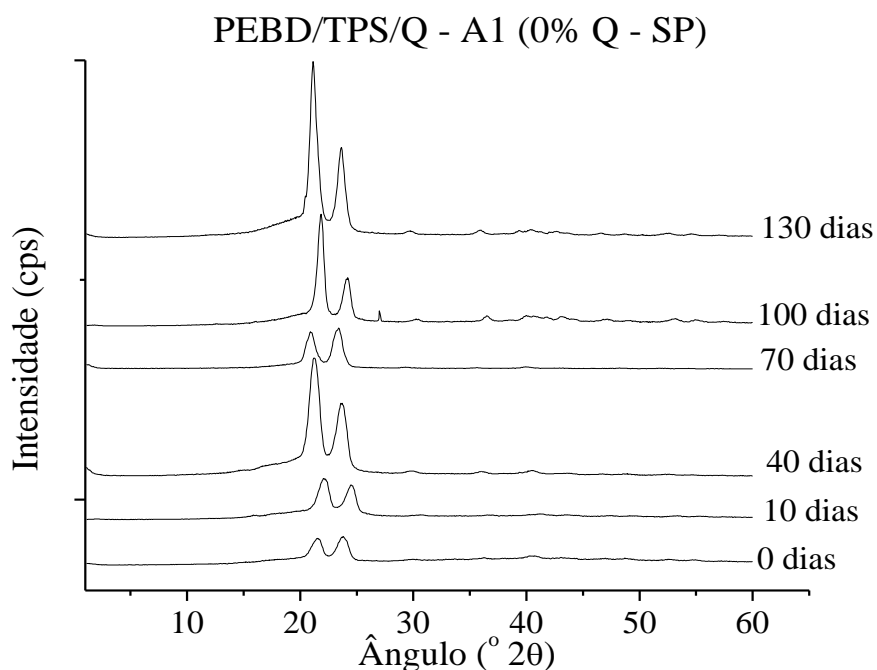


Figura 123. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP)

Pode ser verificado pela Figura 123 que a tendência foi a de aumento das intensidades os picos de cristalinidade da blenda A1 (PEBD/TPS/Q – 0%) com o passar do tempo de biodegradação. Esse comportamento indica o rearranjo das cadeias cristalinas após a biodegradação de segmentos de cadeias amorfos, confirmando a biodegradação da blenda, porém ainda podem ser observados os picos de DRX referentes as cadeias de PEBD, cuja biodegradação é mais bem mais lenta do que o polímero biodegradável (amido).

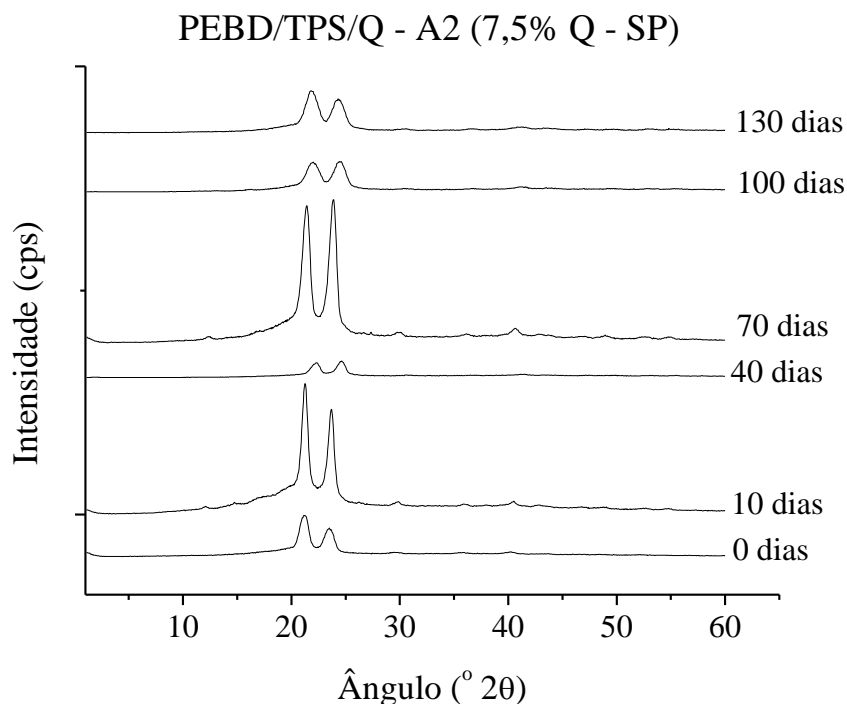


Figura 124. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP)

A blenda A2 (PEBD/TPS/Q – 7,5% Q) (Figura 124) apresentou um comportamento um pouco diferente da blenda A1, com a diminuição das intensidades dos picos de cristalinidade após 70 dias de ensaio de biodegradação. Esse comportamento indica que as cadeias amorfas de quitosana causaram uma interferência na reorganização das cadeias cristalinas, aumentando os picos de cristalinidade no início do processo de biodegradação, e após 70 dias, diminuindo a intensidade desses picos de cristalinidade, devido ao processo de biodegradação. Esse resultado é comprovado pela curva de cristalinidade da blenda A2 antes do ensaio de biodegradação (0 dias).

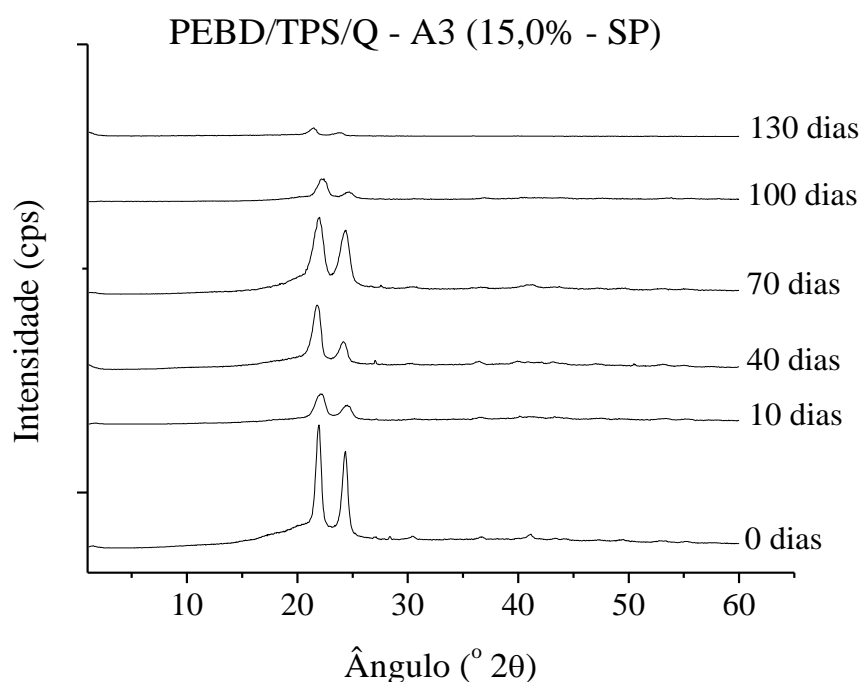


Figura 125. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP)

Assim como a Figura 124, a blenda A3 (PEBD/TPS/Q – 15,0% Q) (Figura 125) apresentou diminuição das intensidades dos picos de cristalinidade após 70 dias de ensaio de biodegradação. Esse comportamento também pode ser explicado pela presença da quitosana, a qual diminuiu a percentagem de cadeias cristalinas, e que com o passar do tempo, a reorganização das cadeias cristalinas sofrem influência da presença de cadeias mais amorfas de quitosana, diminuindo a intensidade dos picos de cristalinidade. Esse resultado é comprovado pela curva de cristalinidade da blenda A3 antes do ensaio de biodegradação (0 dias).

6.5.2.2. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por difração de raios-X (DRX), em solo+húmus (SH).

As Figuras 126 - 128 apresentam as curvas de DRX das blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH), nos períodos de 10, 40, 70, 100 e 130 dias.

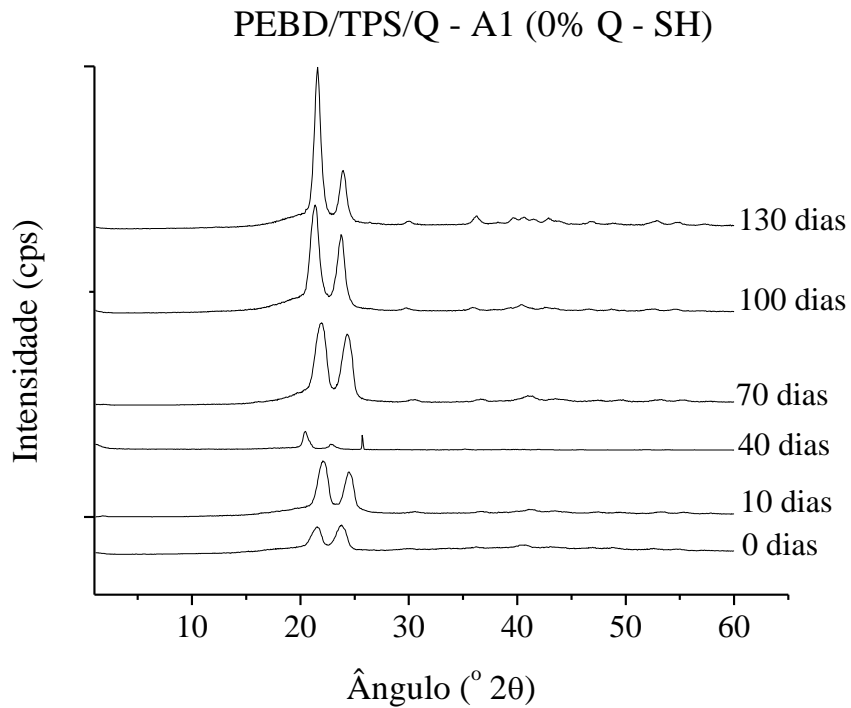


Figura 126. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH)

O comportamento de biodegradação da blenda A1 (PEBD/TPS/Q – 0% Q) em solo+húmus (SH) foi semelhante ao comportamento em solo puro (SP), com os picos de DRX aumentando de intensidade com o aumento do período de biodegradação, devido a reorganização das cadeias cristalinas, na ausência da quitosana.

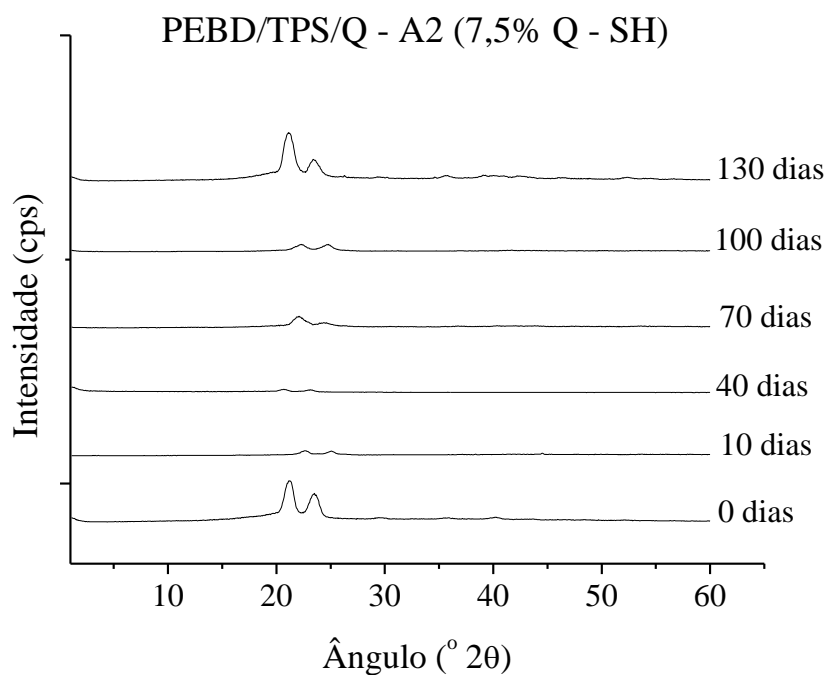


Figura 127. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH)

Pode ser observado pela figura que a diminuição da intensidade dos picos de cristalinidade da blenda A2 foi mais pronunciada, após o tempo de biodegradação em solo+húmus (SH). Esse comportamento foi atribuído a presença da quitosana, mas também a bioatividade do solo compostado com húmus, provocando um ataque mais intenso as cadeias poliméricas.

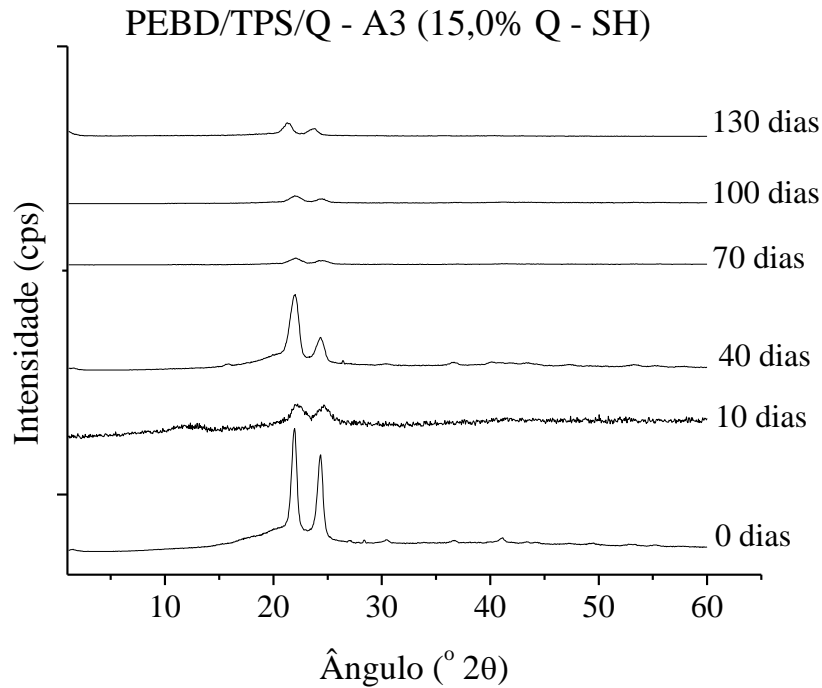


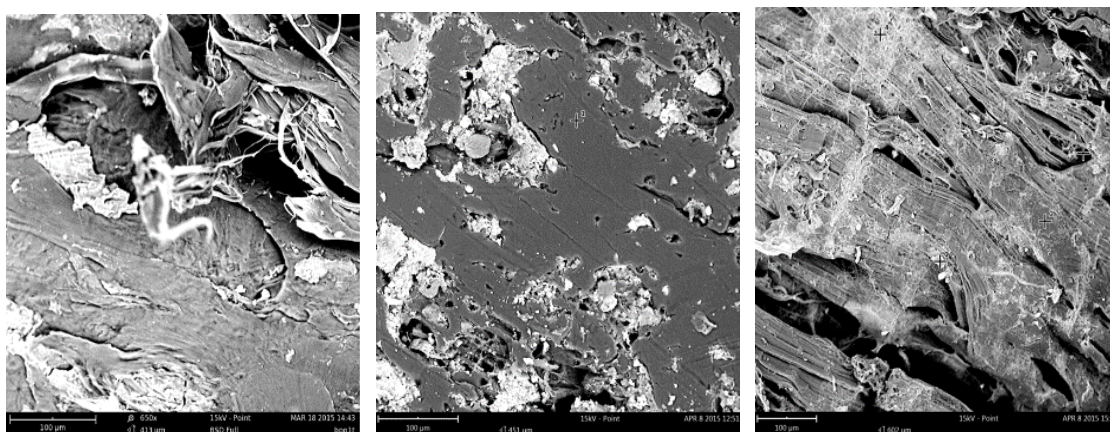
Figura 128. Curvas de DRX da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH)

O mesmo comportamento observado pela Figura 126, a blenda de PEBD/TPS/Q – 15,0% Q apresentou diminuição da intensidade dos picos de cristalinidade mais pronunciada, após o tempo de biodegradação em solo+húmus (SH). Esse comportamento foi atribuído a presença da quitosana, mas também a bioatividade do solo compostado com húmus, provocando um ataque mais intenso as cadeias poliméricas.

6.5.3. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q a partir da microscopia eletrônica varredura

6.5.3.1. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em solo puro (SP).

As Figuras 129 - 134 e Tabelas 15 – 17 apresentam as micrografias e as concentrações dos elementos obtidas por EDS, das blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP), nos períodos de 0, 70 e 130 dias.



Tempo 0

Tempo 70

Tempo 130

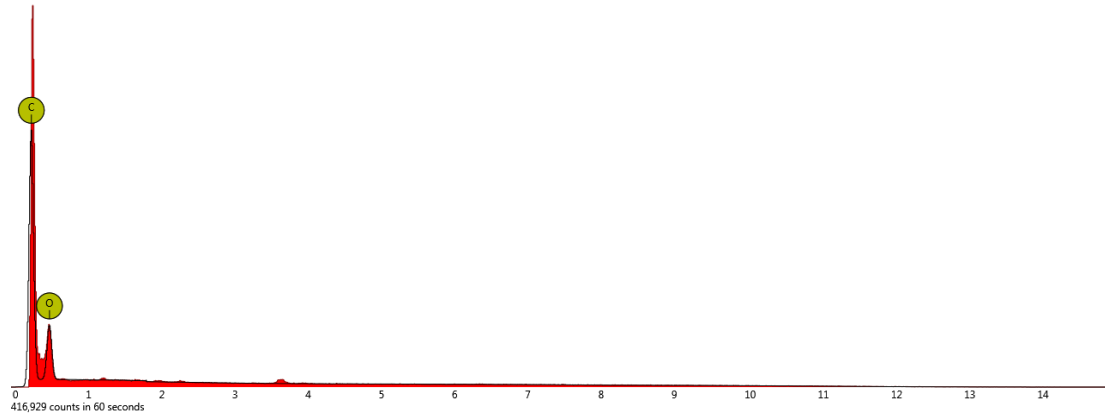
Figura 129. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP)

Pode-se verificar que na blenda A1 houve uma considerável modificação em sua superfície. Os grânulos de amido que inicialmente encontravam-se aglomerados em um determinado local da matriz polimérica, com o passar do tempo, se dispersaram, ficando mais susceptíveis a biodegradação e contribuindo para o aumento da fragilidade da matriz polimérica, comprovada pelo aumento de fissuras na mesma no tempo 130 dias.

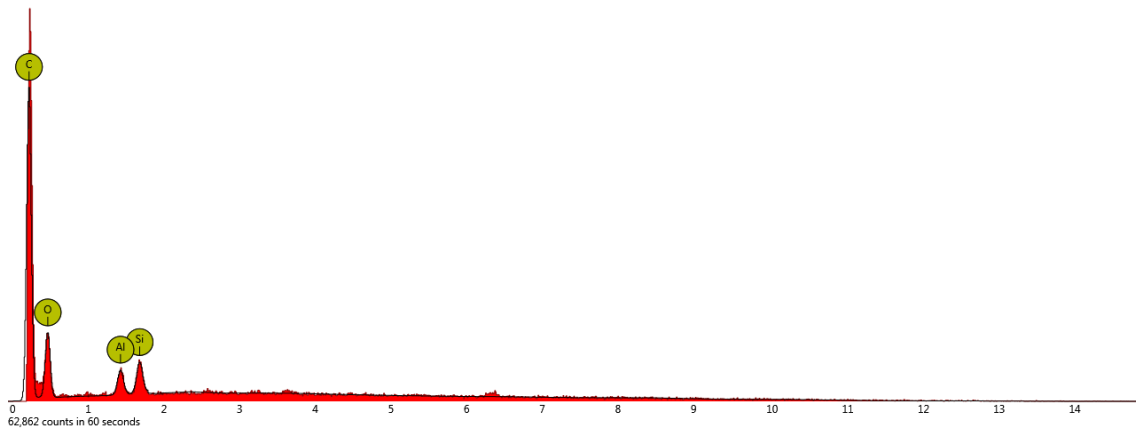
Tabela 16 – Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A1 – 0% Q, após o ensaio de biodegradação.

Análise EDS	Concentração em massa (%)		
	Tempo 0	Tempo 70	Tempo 130
Carbono	66,2	68,3	66,2
Oxigênio	33,8	28,5	33,8
Silício	-	1,6	-
Alumínio	-	1,5	-

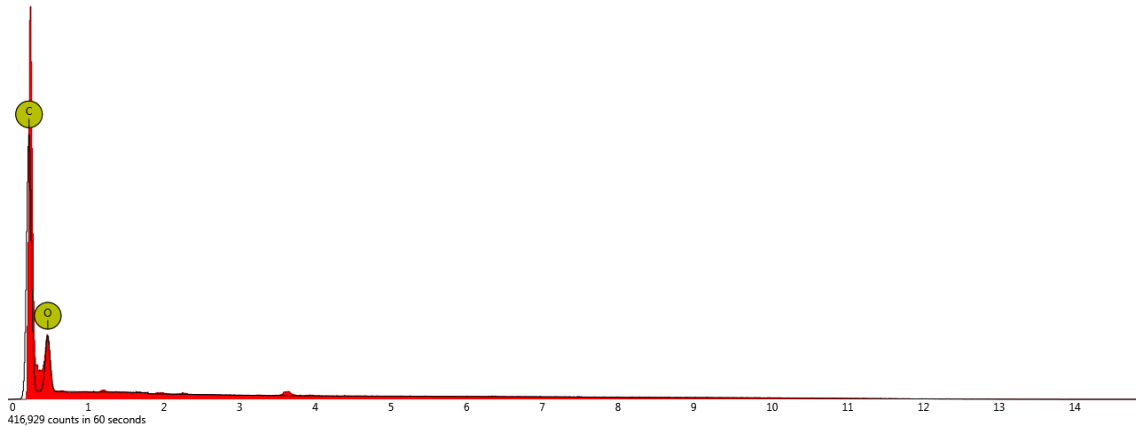
Os resultados de EDS comprovam o processo biodegradativo da blenda A1, tendo em vista que com o passar do tempo a concentração de carbono diminuiu e a de oxigênio aumentou, comprovando o processo oxidativo.



EDS – Tempo 0, Disabled elements: B, N

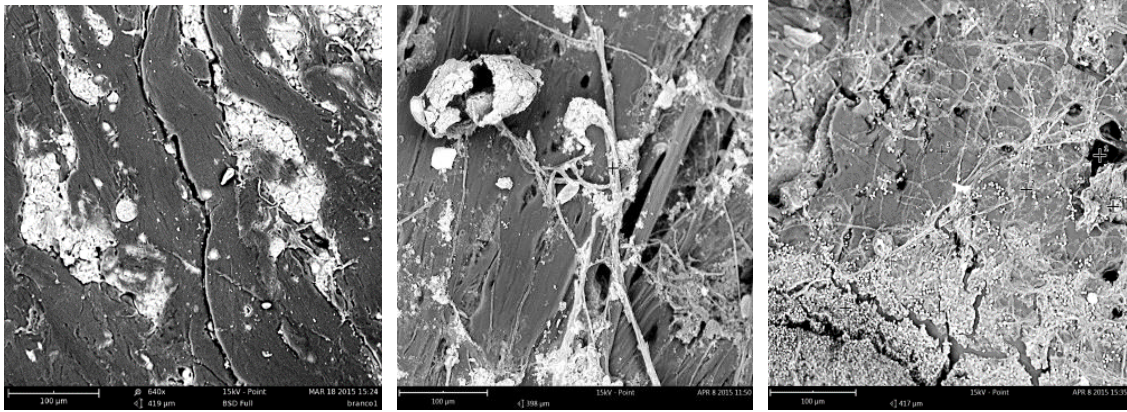


EDS – Tempo 70, Disabled elements: B



EDS - Tempo 130, Disabled elements: B, N

Figura 130. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP), nos diferentes tempos.



Tempo 0

Tempo 70

Tempo 130

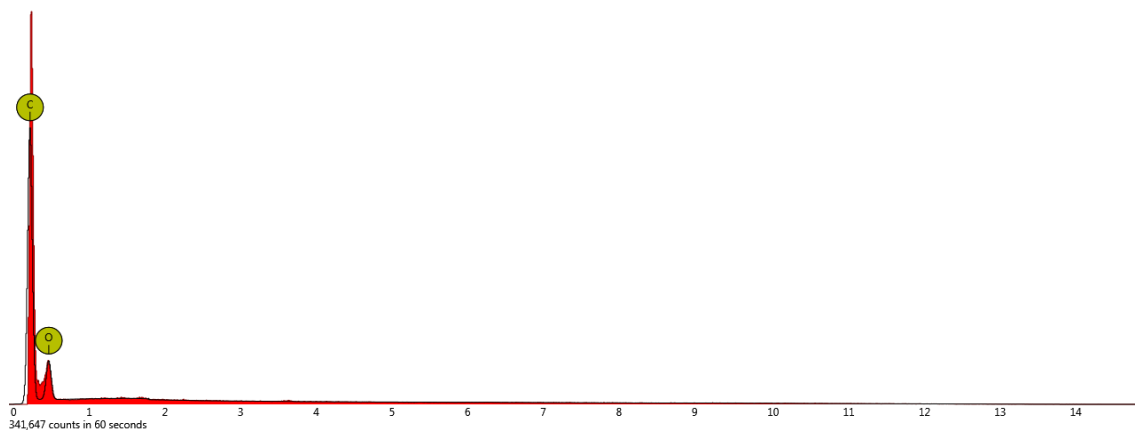
Figura 131. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP)

Pode-se verificar que na blenda A2 também houve uma considerável modificação em sua superfície. Os grânulos de amido foram mais bem dispersos na matriz polimérica quando comparados a blenda A1 no tempo 0, provavelmente causados pela interação com a quitosana. Com o passar do tempo, a dispersão do amido aumentou e a matriz de PEBD ficou mais susceptível a biodegradação, fato que contribuiu para o aumento da sua deformação e fragilidade e pela colonização com microrganismos (LOPES, 2011), comprovada pelo aumento de fissuras na mesma nos tempos 70 e 130 dias.

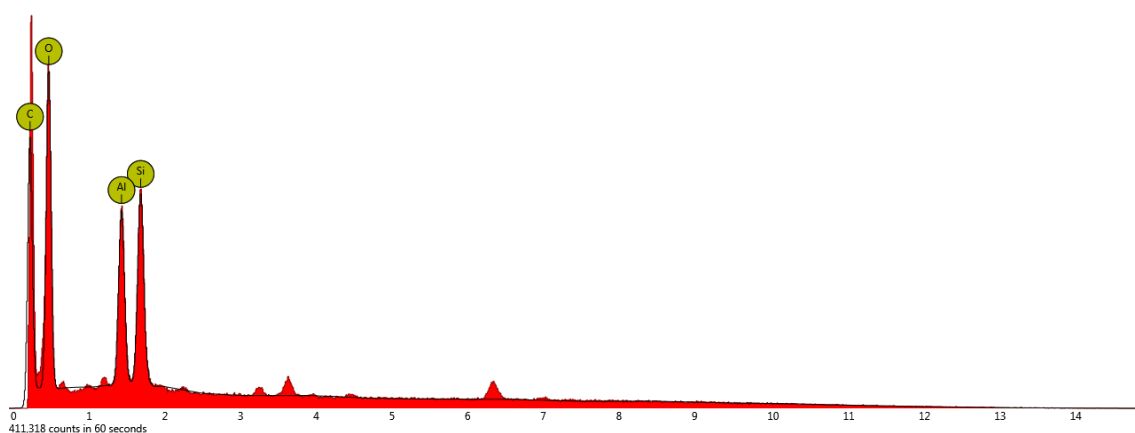
Todas as amostras (A1, A2 e A3) apresentaram nos dois tipos de solo (SP e SH), depois de 70 dias de biodegradação, uma malha fina não uniformemente distribuída que foi atribuída à formação de biofilmes, possivelmente devido a fungos (hifas) (GU, 2003; Tokiwa et al., 2009).

Tabela 17 – Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A2 – 7,5% Q, após o ensaio de biodegradação

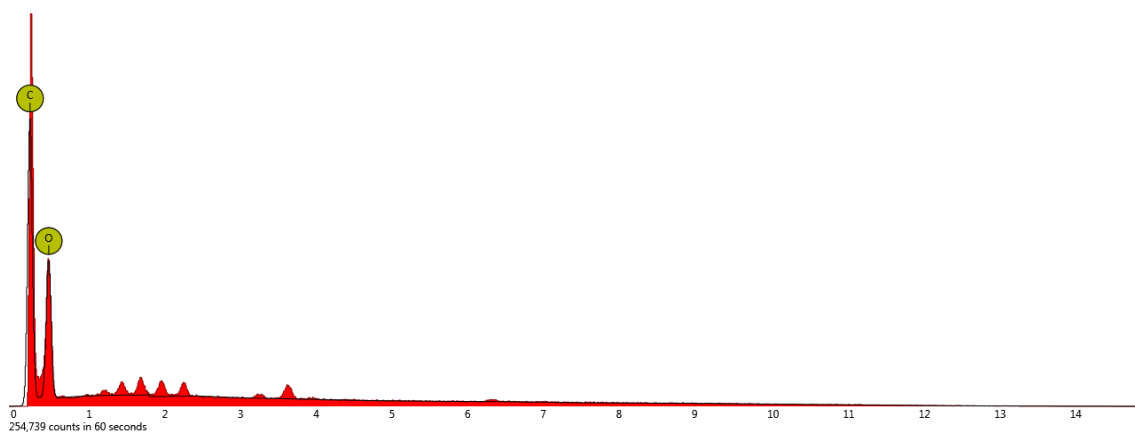
Análise EDS	Concentração em massa (%)		
	Tempo 0	Tempo 70	Tempo 130
Carbono	71,9	44,4	54,6
Oxigênio	28,1	45,1	45,4
Silício	-	5,2	-
Alumínio	-	5,3	-



EDS Tempo 0, Disabled elements: B



EDS – Tempo 70, Disabled elements: B, In, Rb, Sb, Sr, Ti



EDS – Tempo 130, Disabled elements: B, In

Figura 132. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP), nos diferentes tempos.

Os resultados de EDS comprovam o processo biodegradativo da blenda A2, tendo em vista que com o passar do tempo a concentração de carbono diminuiu, principalmente nos 70 dias iniciais, enquanto que a de oxigênio aumentou. Em 130 dias houve uma estabilização da concentração de oxigênio e um leve crescimento da

concentração de carbono, porém ambas apresentaram valores aproximados, o que comprova a ocorrência do processo oxidativo na blenda polimérica.

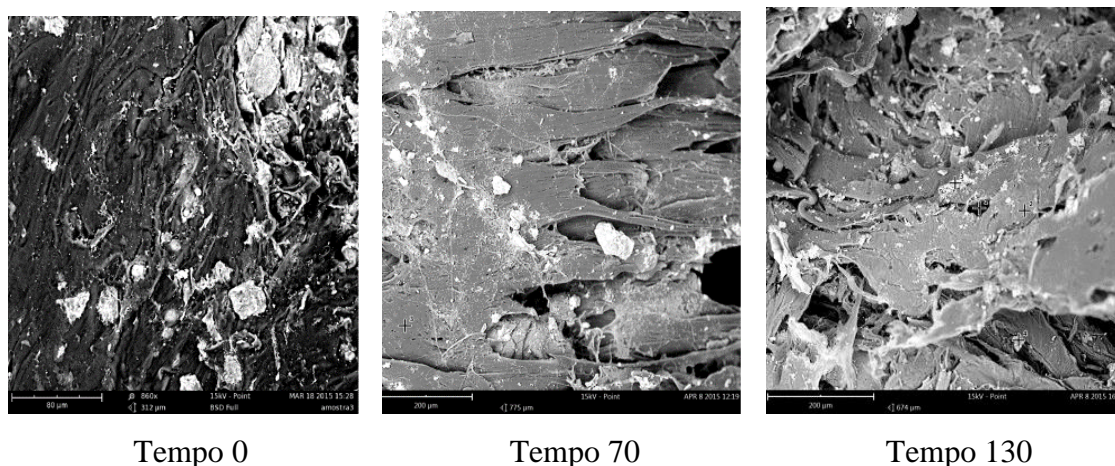


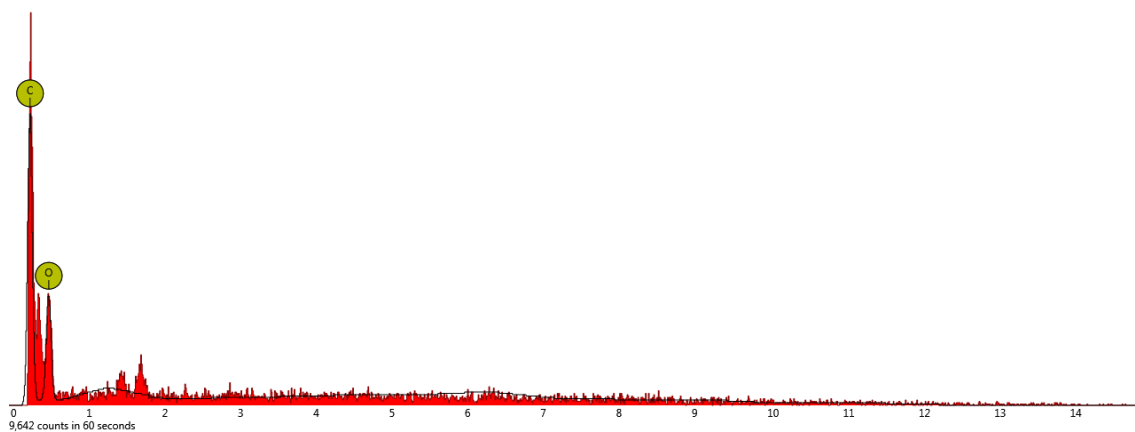
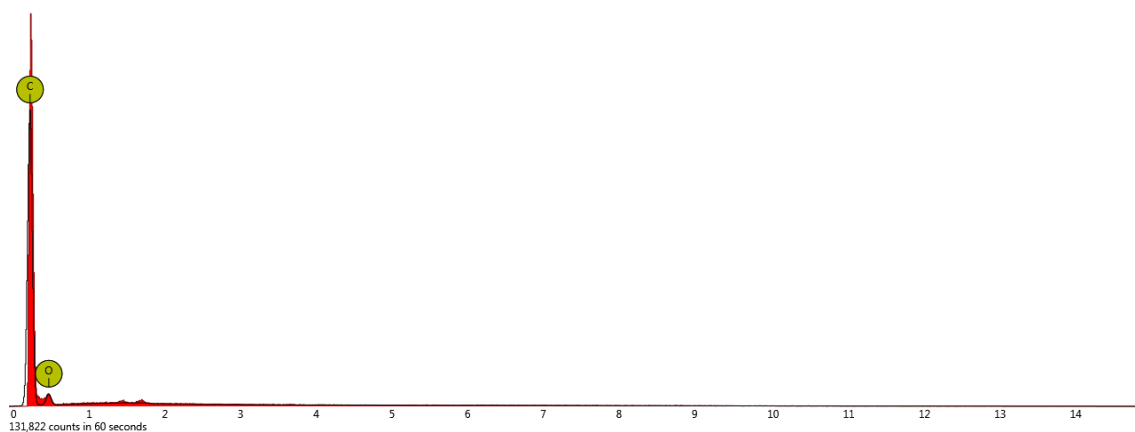
Figura 133. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP)

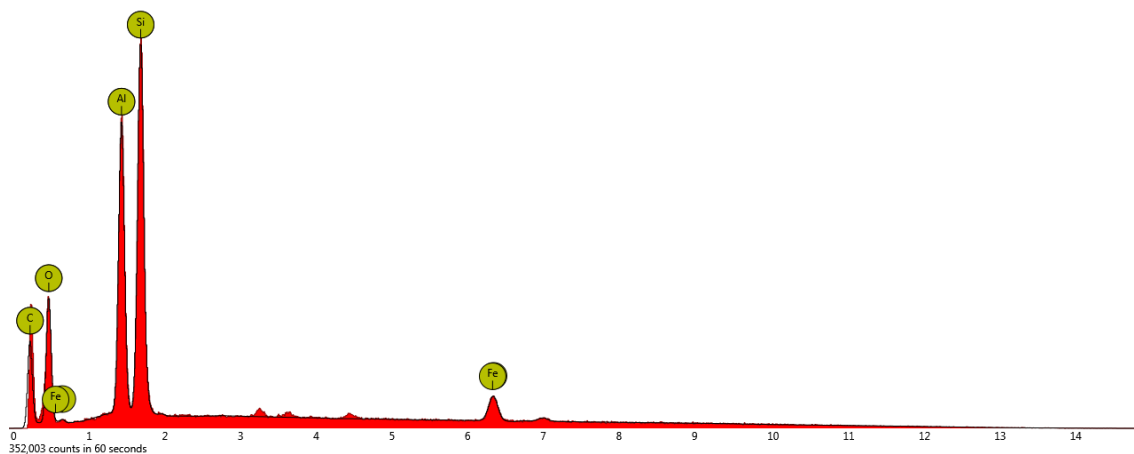
Na blenda A3 o aumento da concentração de quitosana causou maior deformação na matriz polimérica. A matriz de PEBD não apresentou o mesmo aspecto uniforme das blendas A1 e A2, antes do processo de biodegradação (tempo 0). A dispersão do amido também não foi tão efetiva quando comparada com a blenda A2. Portanto, uma maior concentração de quitosana pode influenciar negativamente na dispersão do amido na matriz de PEBD.

Com o decorrer dos dias, a dispersão evoluiu na blenda, como mostra a figura no tempo 70 dias, fato que contribuiu significativamente para a biodegradação, aumento da deformação e fragilidade da estrutura polimérica. Em 130 dias de ensaio a estrutura da matriz apresentou-se totalmente deformada.

Tabela 18 – Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A3 – 15,0% Q, após o ensaio de biodegradação

Análise EDS	Concentração em massa (%)		
	Tempo 0	Tempo 70	Tempo 130
Carbono	87,0	58,8	39,1
Oxigênio	13,0	41,2	25,8
Silício	-	-	16,1
Alumínio	-	-	12,2
Ferro	-	-	6,8





EDS – Tempo 130, Disabled elements: B, In, Ti

Figura 134. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo puro (SP), nos diferentes tempos.

Os resultados de EDS comprovam o processo biodegradativo da blenda A3, tendo em vista que com o passar do tempo a concentração de carbono diminuiu, principalmente nos 70 dias iniciais, enquanto que a de oxigênio aumentou. Em 130 dias houve um decaimento das concentrações de oxigênio e carbono, e o aumento da concentração de outros elementos na amostra como Ferro, Sílica e Alumínio. Tal fato pode ter ocorrido não apenas pelo maior tempo de acondicionamento da amostra no solo e conseqüentemente a absorção desses elementos pela mesma, como também o fato da mesma estar mais deformada, com um maior número de cavidades, que podem servir como depósito para estes elementos.

6.5.3.2. Caracterização das blendas de PEBD/TPS/Q por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em solo+húmus (SH).

As Figuras 135 - 140 e Tabelas 18 – 20 apresentam as micrografias e as concentrações dos elementos obtidas por EDS, das blendas de PEBD/TPS/Q (A_i) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH), nos períodos de 0, 70 e 130 dias.

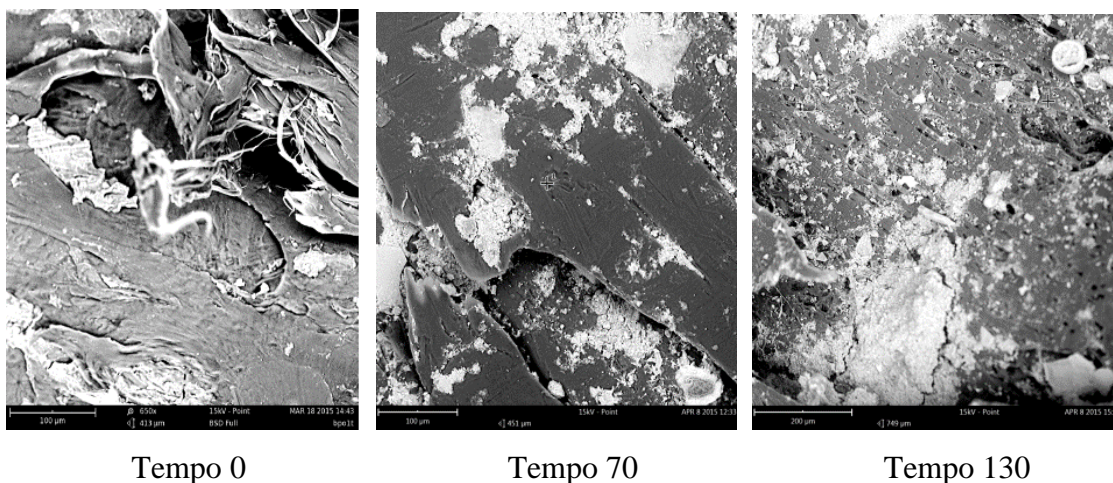


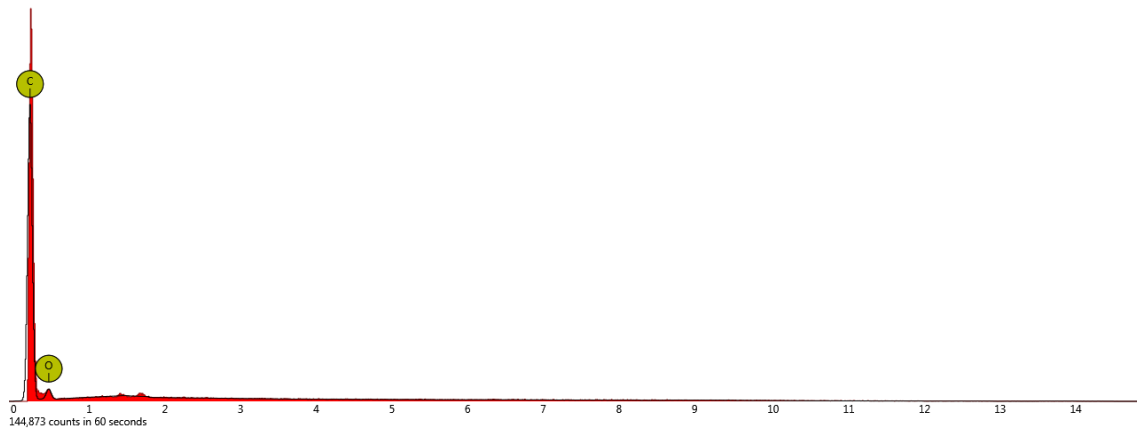
Figura 135. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH)

O comportamento da blenda A1 em solo compostado (solo+húmus) foi muito parecido com o que a mesma apresentou em solo puro. Pode-se verificar que houve modificação em toda superfície. Os grânulos de amido que inicialmente encontravam-se aglomerados em um determinado local da matriz polimérica, com o passar dos dias se dispersaram e ficaram mais susceptíveis a biodegradação, contribuindo para o aumento da fragilidade da matriz polimérica, comprovada pelo aumento de fissuras na mesma nos tempos 70 e 130 dias.

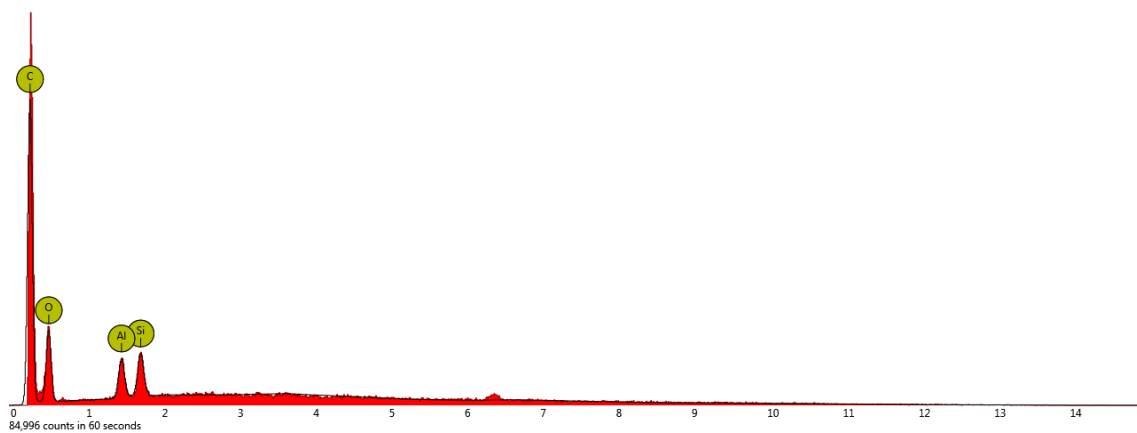
Tabela 19 – Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A1 – 0% Q, após o ensaio de biodegradação

Análise EDS	Concentração em massa (%)		
	Tempo 0	Tempo 70	Tempo 130
Carbono	87,5	67,1	48,9
Oxigênio	12,5	28,6	30,2
Silício	-	2,1	2,1
Alumínio	-	2,2	2,2
Nitrogênio	-	-	16,5

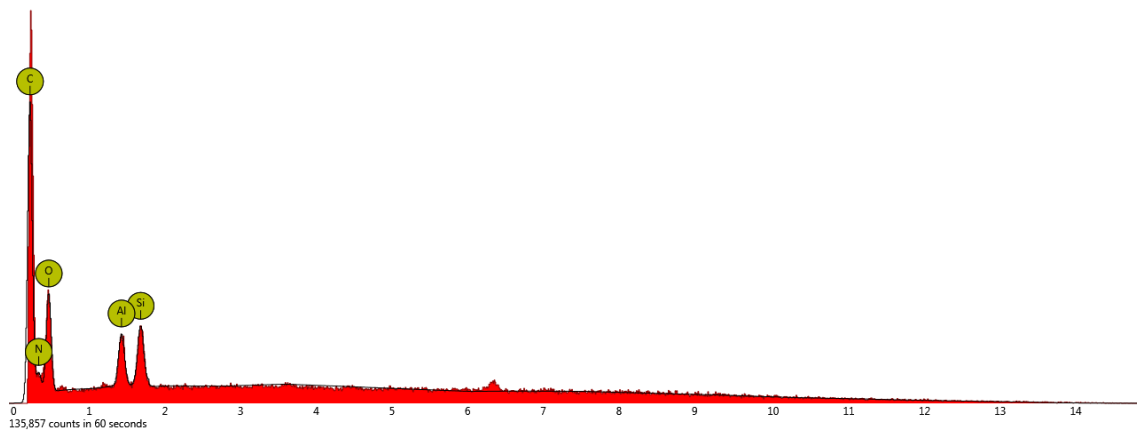
Os resultados de EDS comprovam o processo biodegradativo da blenda A1, tendo em vista que com o passar do tempo a concentração de carbono diminuiu e a de oxigênio aumentou, comprovando o processo oxidativo. Pode-se notar que no tempo 130 houve um aumento da concentração de outros elementos que estavam presentes no solo e que foram adsorvidos pela blenda.



EDS – TEMPO 0



EDS - TEMPO 70, Disabled elements: B



EDS - TEMPO 130, Disabled elements: B

Figura 136. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A1 – 0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH), nos diferentes tempos.

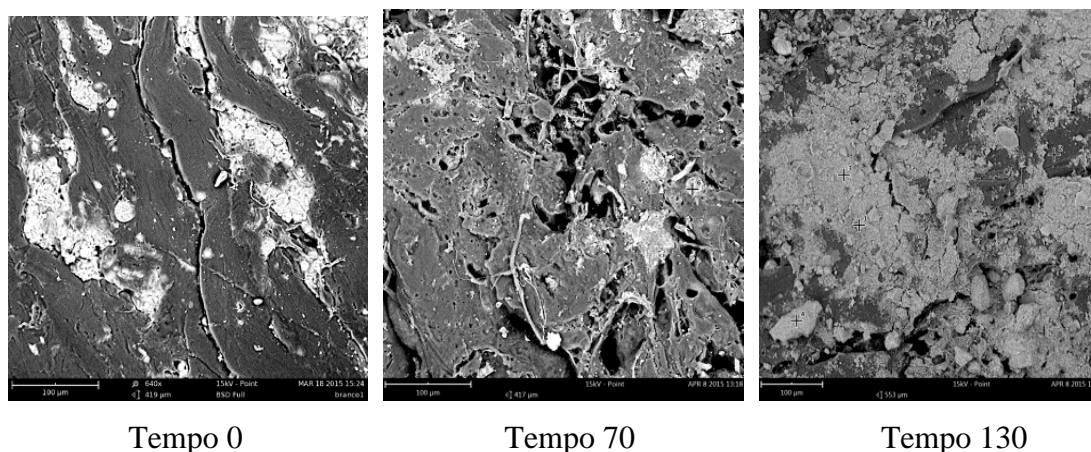
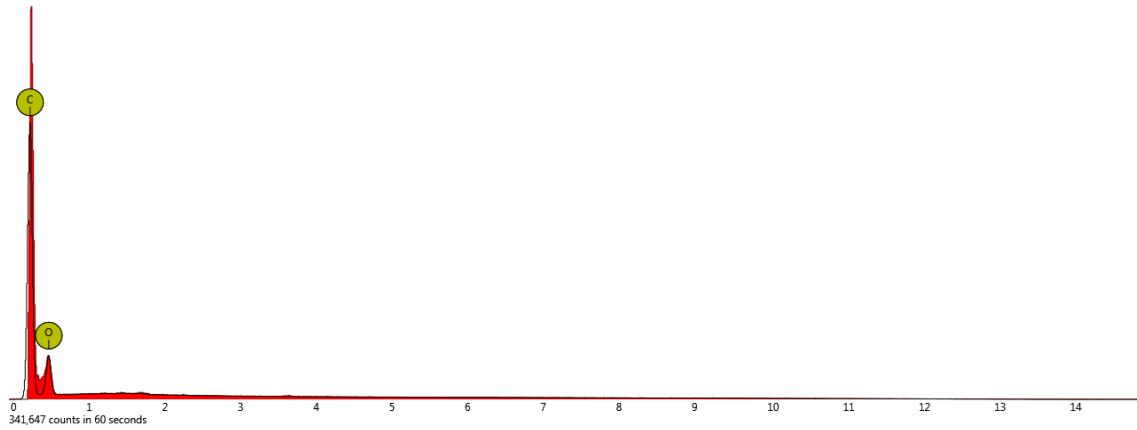


Figura 137. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH)

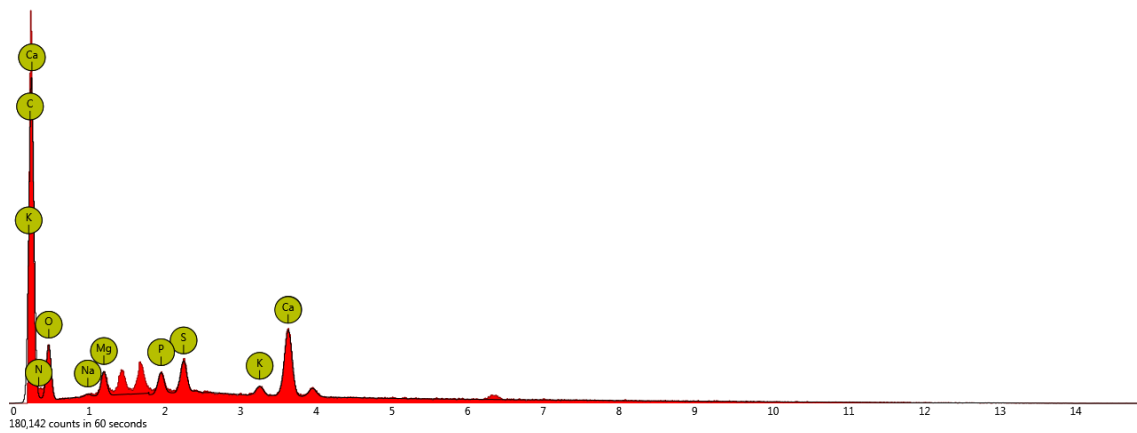
Assim como no solo puro, pode-se verificar que a blenda A2, no solo compostado, também sofreu uma maior modificação em sua superfície. Os grânulos de amido se apresentaram bem mais dispersos na matriz polimérica quando comparados a blenda antes do ensaio de biodegradação e também em comparação a blenda A1, resultante da interação entre o amido e a quitosana. Com o passar do tempo, a dispersão do amido aumentou consideravelmente e a matriz de PEBD ficou mais susceptível a biodegradação, fato que contribuiu para o aumento da deformação e fragilidade da matriz polimérica, comprovada pelo aumento de fissuras na mesma nos tempos 70 e 130 dias.

Tabela 20 – Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A2 – 7,5% Q, após o ensaio de biodegradação

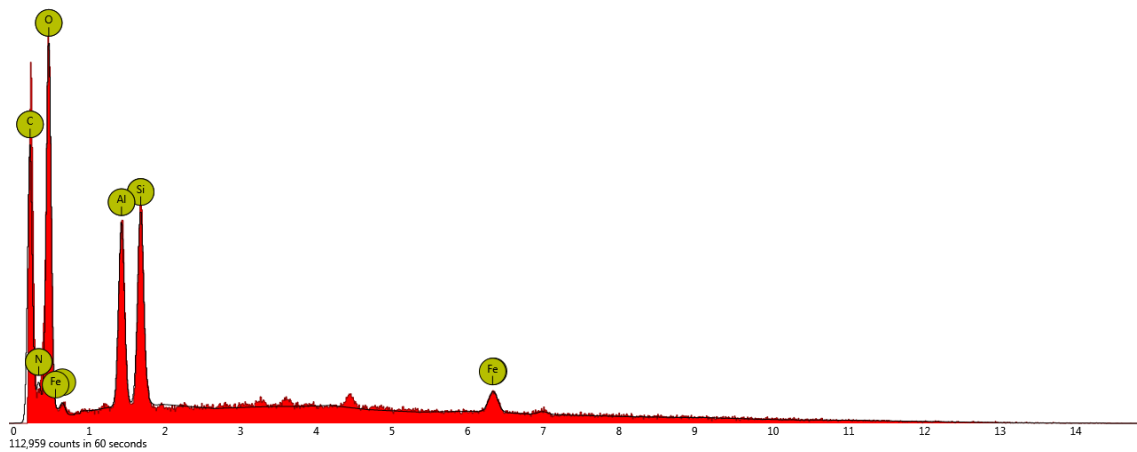
Análise EDS Elemento	Concentração em massa (%)		
	Tempo 0	Tempo 70	Tempo 130
Carbono	71,9	51,3	34,6
Oxigênio	28,1	21,7	42,7
Silício	-	-	4,0
Alumínio	-	-	4,5
Nitrogênio	-	-	11,2
Cálcio	-	5,5	-
Enxofre	-	1,6	-
Fósforo	-	0,9	-
Magnésio	-	1,3	-
Potássio	-	0,6	-
Sódio	-	0,2	-
Ferro	-	-	3,0



EDS – TEMPO 0, Disabled elements: B



EDS – TEMPO 70, Disabled elements: B, Mo, Si, Ti



EDS – TEMPO 130, Disabled elements: Ag, B, Cd, Ti

Figura 138. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A2 – 7,5% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH), nos diferentes tempos.

Os resultados de EDS comprovam o processo biodegradativo da blenda A2, tendo em vista que com o passar do tempo a concentração de carbono diminuiu

enquanto que a de oxigênio aumentou. Em 70 e 130 dias houve a adsorção por parte da amostra de outros elementos. O teor de oxigênio em 130 dias superou o de carbono, indicando um avançado processo de oxidação da superfície amostral. Percebe-se que neste tempo o amido está completamente disperso na superfície, fato que pode ter contribuído para a alta concentração de oxigênio.

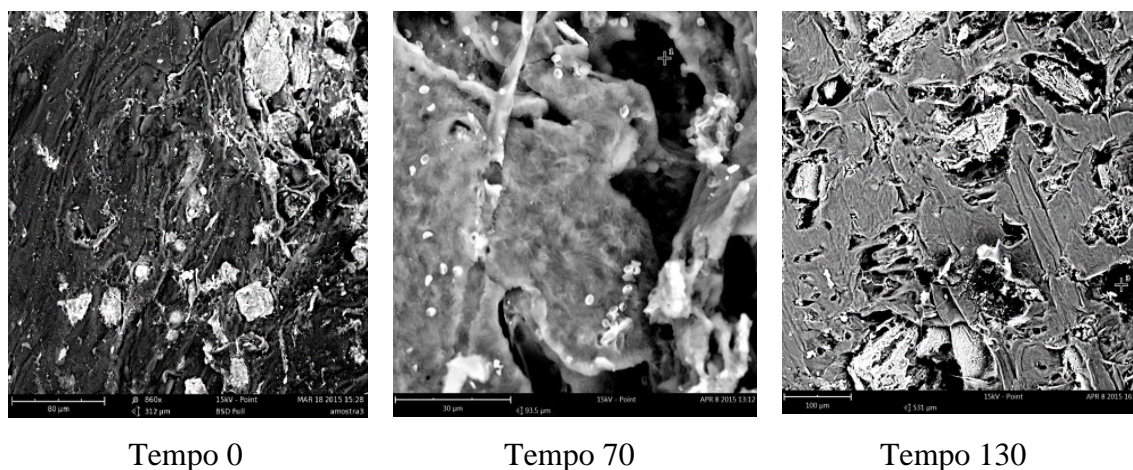
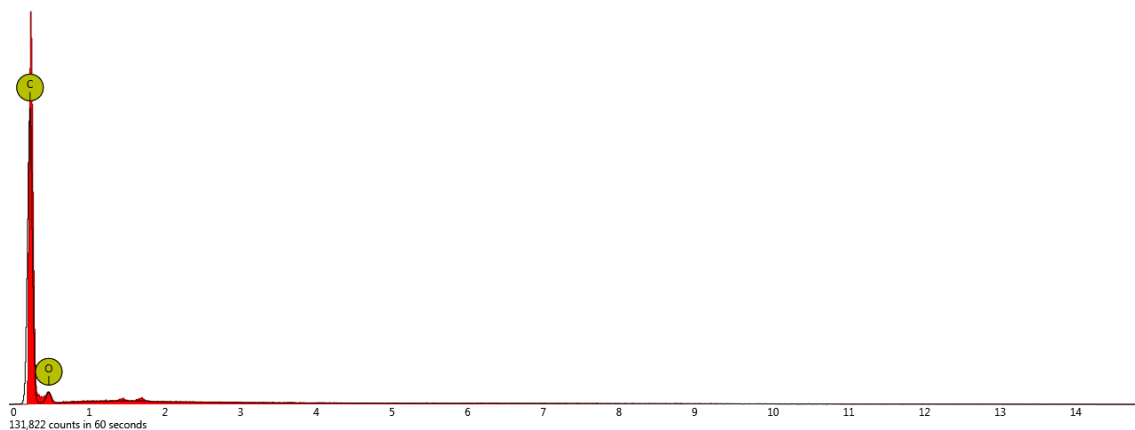


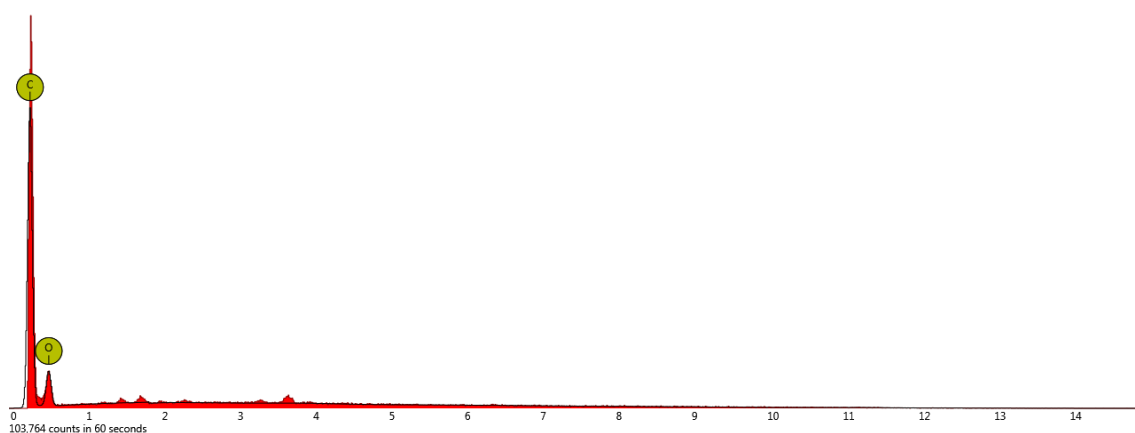
Figura 139. Micrografias da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH)

Tabela 21 – Concentração, em massa, de elementos presentes nas blendas de PEBD/TPS/Q – A3 – 15,0% Q, após o ensaio de biodegradação

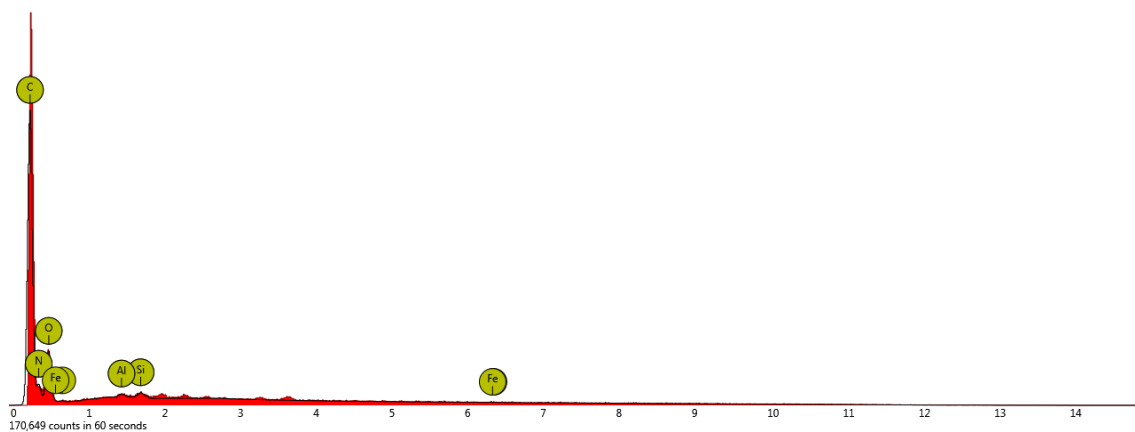
Análise EDS	Concentração em massa (%)		
	Tempo 0	Tempo 70	Tempo 130
Carbono	87,0	74,5	51,1
Oxigênio	13,0	25,5	25,9
Silício	-	-	0,2
Alumínio	-	-	0,2
Nitrogênio	-	-	22,6
Ferro	-	-	0,1



EDS – TEMPO 0, Disabled elements: B



EDS – TEMPO 70, Disabled elements: B



EDS – TEMPO 130, Disabled elements: B

Figura 140. Espectros de EDS da blenda de PEBD/TPS/Q (A3 – 15,0% Q) após o ensaio de biodegradação em solo+húmus (SH), nos diferentes tempos.

O aumento da concentração de quitosana provocou a deformação da matriz polimérica, porém não contribuiu para a melhor dispersão do amido na amostra. O comportamento da blenda no solo compostado foi muito parecido com o do solo puro.

O processo de biodegradação na superfície da mesma ocorreu, mas não foi tão forte quanto o ocorrido na blenda A2.

A análise por EDS mostrou a diminuição do teor de carbono ao longo dos dias e um sensível aumento da concentração de oxigênio. A deformação das blendas pode ter contribuído para a presença de outros elementos na mesma, como verificado após 130 dias.

As blendas de PEBD/TPS/Q mostraram que o tempo de ensaio investigado foi suficiente para dar início ao processo de biodegradação das amostras, tanto em solo simples quanto em solo+humus. No entanto, após 70 dias de ensaio de biodegradação a tendência das amostras é desacelerar o processo de biodegradação, com diminuição da variação de suas massas. O processo de biodegradação das blendas foi comprovado pelas análises de FTIR e pelas microscopias, complementadas pela análise de EDS.

A biodegradação dessas blendas em solo simples e em solo+humus causou variação do carbono orgânico total e do carbono de biomassa microbiana dos dois tipos de solo (SP e SH) logo no início do processo de biodegradação. No entanto, após 70 dias de ensaio, os dois tipos de solo recuperaram as concentrações de carbono orgânico total e carbono de biomassa microbiana, mostrando o poder de resiliência desses solos nas condições investigadas. Esse poder de recuperação foi confirmado pelo planejamento estatístico em que os valores de C-mic e TOC não apresentaram diferença significativa no período de 70-130 dias de biodegradação.

7 - CONCLUSÕES

- A adição de quitosana nas blendas de PEBD/TPS/Q causou um aumento do torque na etapa final do processo de misturação de todas as blendas, porém não houve variação significativa do torque ao longo do processo em função do aumento da proporção de quitosana nas blendas;
- As blendas de TPS/Q apresentaram valores de torque mais elevados do que as blendas de PEBD/TPS/Q, levando à conclusão que o PEBD exerce o comportamento de plastificante, quando essas blendas foram comparadas uma com a outra;
- A análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) das blendas de PEBD/TPS/Q comprovou o estado de biodegradação desses materiais após o período de ensaio, devido a presença das bandas de carbonila, vinila e hidroxila, possivelmente geradas pela presença desses grupamentos após o processo de biodegradação;
- A análise de difração de raios-X mostrou que a presença de quitosana nas blendas de PEBD/TPS/Q aumentou a intensidade dos picos de difração, provavelmente devido a interferência do PEBD na interação entre os biopolímeros, pois na ausência de PEBD, as blendas de TPS/Q se tornaram cada vez mais amorfas com o aumento da proporção de quitosana;
- As micrografias das blendas de PEBD/TPS/Q mostram que o aumento da proporção de quitosana aumentou ligeiramente a dispersão de amido na matriz de PEBD, e que as blendas de TPS/Q apresentam total homogeneidade;
- As fotos das blendas de PEBD/TPS/Q após cada período de biodegradação apresentaram as amostras A3 (15%) mais degradadas após 40 e 70 dias de ensaio, nos dois tipos de solo (SP e SH), comprovando a melhor cinética de biodegradação dentro deste período;
- As perdas de massa das blendas de PEBD/TPS/Q se apresentam entre 28,0%, em média, para o solo puro (SP) e 40,0%, em média, para o solo tratado com húmus (SH), no entanto para as blendas de TPS/Q, as perdas de massa foram de 100% para os dois tipos de solo;
- As análises de carbono de biomassa microbiana dos solos (SP e SH), de carbono orgânico total e de massa orgânica total mostraram que tanto a biodegradação das blendas de PEBD/TPS/Q, quanto das blendas de TPS/Q, interferiria nesses resultados logo no início do período de ensaio, porém com o passar dos dias ocorreu o aumento desses valores, mostrando o poder de resiliência desses solos nas condições de estudo;

- A resiliência dos solos foi comprovada pelo planejamento estatístico, no período de 70-130 dias de ensaio, em que os resultados experimentais não apresentaram significância estatística;
- A análise de difração de raios-X das blendas degradadas comprovou a biodegradação sofrida pelas cadeias poliméricas, devido ao aumento da cristalinidade dos materiais, concluindo-se que ocorreu um ataque preferencial de microrganismos às cadeias amorfas das blendas;
- A análise de microscopia eletrônica de varredura das blendas de PEBD/TPS/Q após ao ensaio de biodegradação mostrou que as amostras se apresentam fissuradas, com deformações e pela presença de uma malha fina não uniformemente distribuída que foi atribuída à formação de biofilmes, possivelmente devido a fungos (hifas).

8 – SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Análise cinética reacional das amostras de TPS/Quitosana, tendo em vista que em apenas 10 dias todas as amostras foram biodegradadas, mostrando que a interação entre TPS e quitosana gerou um novo composto extremamente biodegradável.

Analisar microbiologicamente as blendas de PEBD/TPS/Quitosana a fim de confirmar a influência da quitosana, em diferentes concentrações, o seu caráter microbiano, mesmo dispersa em PEBD e amido TPS.

Verificar através de análises estatísticas se o PEBD pode influenciar ou não processo de biodegradação da blenda, variando sua composição na mesma e observando se o referido polímero pode ser relevante.

Aumentar a relação massa blenda/massa solo e verificar novamente os mesmos indicadores de solo a fim de se confirmar a resiliência, mesmo em condições mais severas.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de polipropileno: Aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jul/Set, p. 27-31, 1992.

ALEF, K.; NANNIPIERI, P. **Estimation of microbial activities**. In: ALEF, K.; NANNIPIERI, P. (Eds). *Methods in applied soil microbiology and biochemistry*. 2. ed. San Diego-CA: Academic Press, chapter 5, p. 193-262, 1998.

ALEXANDER, M. **Introduction to microbiology**. 2. ed. New York, Santa Barbara, London, Sidney, Toronto: John Wiley & Sons, 1977. 467 p.

AMBROSIO, F. B.; ALVES, D. A.; FECHINE, G. J. M. Estudo da biodegradabilidade de polímeros por meio do respirômetro de Barth. **Revista Mackenzie de Engenharia e Computação**, vol. 11, nº. 1, edição especial, p. 46-55, 2011

AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P.; WONG, S.; YUAN, Q.; YU, L.; PATRICK, C.; LEONG, K. H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. **Progress in polymer science**, Londres, v. 36, p. 1015-1049, 2011.

ANDERSON, T. H. & DOMSCH, K.H. Ratios of microbial biomass carbon to total organic in arable soils. **Soil Biol. Biochem.**, vol. 21, p. 474-479, 1989.

ANDRÉA, M. M. **Formação e bioliberação de resíduos-ligados de [¹⁴C]-lindano e [¹⁴C]-paration em dois solos brasileiros**. 1992. 130 p. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

ANDRÉA, M. M.; HOLLWEG, M. J. M. Comparison of methods for determining microbial biomass in two soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, vol. 28, nº. 06, p. 981-986, nov./dez. 2004.

ANDRÉA, M. M. **Bioindicadores ecotoxicológicos de agrotóxicos**. Instituto Biológico [internet]. Disponível em: http://www.biologico.sp.gov.br/artigos_ok.php?id_artigo=83. Acesso em: 27 mai. 2014.

ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundo da indústria pesqueira paraibana**. 2007. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

ARAÚJO, M. A.; CUNHA, A. M.; MOTA, M. Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: identification of degradation products in solution. **Biomaterials**, vol 24, p. 2687-2693, 2004.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R. Indicadores biológicos de qualidade do solo. **Bioscience Journal**, vol. 23. n°. 3, p. 66-75, 2007.

ARAÚJO, E. A.; KER, J. C.; NEVES, J. C. L.; LANI, J. L. Qualidade do solo: Conceitos, indicadores e avaliação. **Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, Guarapuava, PR, vol. 5, n°. 1, p. 187-206, 2012.

ARAÚJO, J. A.; SOARES, M. M.; DA SILVA, S. F. L.; CASQUEIRA, R. G.; COSTA, D. A. Membranas poliméricas de PE-g-MA-Al/AlPO₄ impregnado com Fe, Al – Utilização na recuperação de efluentes de galvanoplastia, **Polímeros**, vol. 24, n. 1, p. 101-109, 2014.

ARKATKAR, A.; ARUTCHELVI, J.; SUDHAKAR, M.; BHADURI, S.; UPPARA, P. V.; DOBLE, M. Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins. **The Open Environmental Engineering Journal**, vol. 2, p. 68-80, 2009.

ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n°. 26, p. 56-62, jan. 2007.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Processo básico de extração de quitinas e produção de quitosana a partir de resíduos da carcinicultura. **R. Bras. Agrociência**, Pelotas, v. 14, n. 1, p. 91-100, jan. – mar. 2008.

ASTM D6003-96 - Standard Test Method for Determining Weight Loss From Plastic Materials Exposed to Simulated Municipal Solid-Waste (MSW) Aerobic Compost Environment (Withdrawn 2005). Disponível em: <http://www.astm.org/Standards/D6003.htm>, acesso em julho de 2014.

AVELLA, M., DE VLIEGER, J. J., ERRICO, M. E., FISCHER, S., VACCA, P., VOLPE, M. G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, vol. 93, p. 467-474, 2005.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A review. **Journal of Macromolecular Science**, New York, vol. C44, n°. 3, p. 231-274, 2004.

AZEVEDO, A. D.; ZATORRE, N. P.; BERBARA, R. L. L.; PEREIRA, M. G. **Avaliação da biomassa microbiana em uma topossequência na UFRRJ (RJ)**. Anais do VIII Congresso de Ecologia do Brasil, Caxambu, Brasil, 2007.

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.

BARRA, G. M. O.; ROEDER, J.; SOLDI, V.; PIRES, A.T.N. Blendas de Poliamida 6/elastômero. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n° 2, p. 94-101, 2003.

BARROS, M. A. S. D.; CAVALCANTE, R. M.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.; NASCIMENTO, R. F. Chromium uptake from tricomponent solution in zeolite fixed bed. **Adsorption**, v. 12, n. 4, p. 239-248, july. 2006.

BECKER, D. **Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU**. 2002. 71 p. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC.

BENITEZ, E.; MELGAR, R.; NOGALES, R. Estimating soil resilience to a toxic organic waste by measuring enzyme activities. **Soil Biology & Biochemistry**, vol. 36, p. 1615-1623, 2004.

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.

BIERHALZ, A. C. K.; KIECKBUSCH, T. G. **Caracterização de biofilmes de pectina reticuladas com íons cálcio: efeito da concentração de plastificante**. In: 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Foz do Iguaçu. Anais. Foz do Iguaçu, 2009.

BIKIARIS, D.; PANAYIOTOU, C. LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 70, p. 1503–1521, 1998

BILLMEYER, F. W. J. – **Textbook of Polymer Science** – Wiley-Interscience, USA. 1984.

BLOEMBERGEN, S.; HOLDEN, D. A.; HAMER, G. K.; BLUHM, T. L.; MARCHESSAULT, R. H. Studies of composition and crystallinity of bacterial poly (Bhydroxybutyrate-co-Bhydroxyvalerate). **Macromolecules**, Washington, v.19, p. 2865-2871, 1986.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. **Introdução à química de alimentos**. 3ª. ed. São Paulo, Livraria Varela, 2003, 238p.

BONA, J. C. **Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. 2007. 115 p. Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BORGHEI, M.; KARBASSI, A.; KHORAMNEJADIAN, S.; OROMIEHIE, A.; JAVID, A. H. Microbial biodegradable potato starch based low density polyethylene. **African Journal of Biotechnology**, vol. 9, n° 26, p. 4075-4080, 28 June, 2010.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; SANTOS JR., A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Quim. Nova**, vol. 30, n° 3, p. 548-553, 2007.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**, Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2011. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011) 127-139, www.dema.ufcg.edu.br/revista

BROOKES, P. C. The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, vol. 19, p. 269-279, 1995.

CAMPAGNER, M. R.; MORIS, V. A. S.; PITOMBO, L. M.; CARMO, J. B.; PAIVA, J. M. F. Filmes poliméricos baseados em amido e lignossulfonatos: Preparação, propriedades e avaliação da biodegradação. **Polímeros**, vol. 24, n. 6, p. 740-751, 2014.

CAMPOS, A. **Degradação de blendas poliméricas por microrganismos de solo e de chorume**. 2008. 132 p. Tese de doutorado em Ciências Biológicas - Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP.

CAMPOS, A.; MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradation of Blend Films PVA/PVC, PVA/PCL in Soil and Soil with Landfill Leachate. **Braz. Arch. Biol. Technol.** vol.54, n° 6, p. 1367-1378, Nov/Dec, 2011

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber. 2ª ed, São Paulo, 2007. 121 p.

CASARIN, S. A., AGNELLI, J. A. M.; MALMONGE, S. M.; ROSÁRIO, F. Blendas PHB/Copoliésteres Biodegradáveis – Biodegradação em Solo. **Polímeros**, vol. 23, nº. 1, p. 115-122, 2013

CASTRO, G. C. **Carbono orgânico nas frações granulométricas e húmicas em solos de diferentes texturas sob floresta da região noroeste Matogrossense**. 2008. 46 p. Dissertação de mestrado em Ciências Florestais e Ambiental. Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, MT.

CEREDA, M. P. **Propriedades gerais do amido**, Agricultura, Fundação Cargill, Ed.; São Paulo, 2001, vol. 1, p. 13-204.

CHAER, G. M. & TÓTOLA, M. R. Impacto do manejo de resíduos orgânicos durante a reforma de plantios de eucalipto sobre indicadores de qualidade do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 31, p. 1381-1396, 2007.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progr. Polym. Sci.** vol. 23, p. 1273-1335, 1998.

CLAESSEN, M. E. C.; BARRETO, W. O.; DE PAULA, J. L.; DUARTE, M. N. **Manual de Métodos de Análise de Solo**, Embrapa, 2 a edição, 1997, 212 p.

CLASEN, S. H. **Preparação e caracterização de blendas de amido termoplástico com poli(ácido láctico) enxertado com anidrido maleico**. 2014. 75 p. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

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 microrganismos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 18, nº 3, p. 270-276, 2008.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E. M.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. **Amido Termoplástico**. Documentos 30 Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, 2007. Disponível em:

<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/30796/1/DOC302007.pdf>. Acesso em: setembro 2014

COSTA JR, E. S.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Quim. Nova**, vol. 31, no. 6, p. 1460-1466, 2008

COSTA, O. B.; CAMILA SILVA, V. J.; SOUZA, A. H. N. **Uso do solo e fragmentação da paisagem no município de Seropédica – RJ**. In: Anais XVI Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto - SBSR, Foz do Iguaçu, PR, 13 a 18 de abril de 2013, INPE, p. 6339-6346

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº. 1, p. 1-13, 2003.

CRUZ, N. N. L.; MARAFON, G.; FERNANDES, M. M.; MOURA, M. R.; LIMA, R. P. **Carbono e nitrogênio da biomassa microbiana e do solo em área degradada revegetada com Tamboril no Sul do Piauí**, XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 31 de julho a 05 agosto de 2010, Uberlândia, MG.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural-Santa Maria**, vol. 39, nº.3, p. 945-954, mai-jun, 2009

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

DIAS, J. C.; LIMA, W. N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista Científica da UFPA**, vol 4, abril, <http://www.ufpa.br/revistaic>, 2004.

DIAS, F. C. **Avaliação dos atributos químicos e biológicos de um planossolo háplico tratado com resíduo industrial visando a produção de oleaginosas.** 2009, 115 p. Tese de doutorado em Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ.

DILLY, O. **Estimating soil microbial activity.** In: BLOEM, J.; KPKINS, D. W.; BENEDETTI, A. *Microbiological methods for assessing soil quality.* 2^a. ed. Ambridge: Bidlles Ltd, 2008.p. 114.

DORAN, J. W.; SARRANTONIO, M.; LIEBIG, M. A. Soil health and sustainability. **Advances in Agronomy**, vol. 56, p. 1-54. 1996.

DOUMER, M. E. **Impacto de subprodutos sólidos da industrialização do xisto sobre atributos biológicos do solo.** 2011. Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS

ESMAEILI, A.; POURBABAEE, A. A.; ALIKHANI, H. A.; SHABANI, F.; ESMAEILI, E. Biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) by mixed culture of *Lysinibacillus xylanilyticus* and *Aspergillus niger* in soil. **Plos One**, September, vol. 8, nº 9, e71720, 2013. Disponível em <http://www.plosone.org>

FARIA, A. U.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradação de Filmes de Polipropileno (PP), Poli(3-hidroxi-butarato) (PHB) e Blenda de PP/PHB por Microrganismos das Águas do Rio Atibaia. **Polímeros**, vol. 20, nº. 2, p. 141-147, 2010.

FERREIRA, A. S.; CAMARGO, F. A. O.; VIDOR, C. Utilização de microondas na avaliação da biomassa microbiana do solo, **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 23, p. 991-996, 1999.

FERREIRA, J. T. P. **Caracterização de Planossolos desenvolvidos em diferentes condições geoambientais do Estado de Pernambuco.** 2011. 103 p. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE.

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

FIALHO, J. S.; GOMES, V. F. F.; OLIVEIRA, T. S. Indicadores da qualidade do solo em áreas sob vegetação natural e cultivo de bananeiras na Chapada do Apodi-CE. **Revista Ciência Agronômica**, vol. 37, nº 3, p. 250-257, 2006.

FIOROTTI, L. J. **Obtenção de Quitosana a partir de resíduos da indústria pesqueira.** 2009. 82 p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Aracruz – FAACZ, Aracruz, ES.

FRAGA, I. M. **Aproveitamento de carepa e e-cat no desenvolvimento de compósitos de polietileno reciclado e modificado com agentes oxidantes.** 2010, 137 p. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ,

FRANCHETTI, S. M. M., MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis-Uma solução parcial para reduzir a quantidade de resíduos de polímeros plásticos. **Quim. Nova**, vol. 29, nº. 4, p. 811-816, 2006

FREITAS, E. **O solo.** Disponível em: <http://www.mundoeducacao.com/geografia/o-solo.htm>. Acessado em: 30 junho 2014.

GAMA-RODRIGUES, R. E.; GAMA-RODRIGUES, C. A. **Biomassa microbiana e ciclagem de nutrientes.** In: SANTOS, G. A. *et al.* Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. 2ª. ed. Rev. e Atual. Porto Alegre: Metrópole, p.159-182, 2008.

GAUDETTE, H. E.; FLIGHT, W. R.; TONER, L.; FOLGER, D. W. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. **Journal of Sedimentary Petrology**, vol. 44, p. 249-253, 1974.

GAUTAM, N.; KAUR, I. Soil burial biodegradation studies of starch grafted polyethylene and identification of *Rhizobium meliloti* therefrom. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, vol. 5, nº 6, p. 147-158, June, 2013.

GIÁCOMO, R. G.; PEREIRA, M. G.; FERNANDES, M. M. Carbono da biomassa microbiana da serapilheira e do solo em áreas com diferentes tipos de vegetação na Floresta Nacional Mário Xavier, RJ. **Revista Universidade Rural: Série Ciências da Vida**, Seropédica, RJ: EDUR, vol. 25, nº. 2, p. 31-37, jul.-dez., 2005.

GLAESER, D. F.; MERCANTE, F. M.; ALVES, M. A. M.; SILVA, R. F.; KOMORI, O. M. Biomassa microbiana do solo sob sistemas de manejo orgânico em cultivos de café. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v. 14, nº 2, p. 103-114, 2010.

GOMES, A. S.; SILVA, C. A. S.; PARFITT, J. M. B.; PAULETTO, E. A.; PINTO, L. F. S. **Caracterização de indicadores da qualidade do solo, com ênfase às áreas de várzea do Rio Grande do Sul**. Documentos 169, EMBRAPA, Pelotas, RS, Dezembro 2006, ISSN 1806-9193

GONTARD, N.; GUILBERT, S. Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin. **Boletim da SBCTA**, Campinas, vol. 30, nº. 1, p. 3-15, 1996.

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

GUITIÁN, R. Os Polietilenos. **Plástico Moderno**, São Paulo, nº 257, agosto, p. 45-48, 1995. **Química e Derivados**, São Paulo, nº 332, outubro, p. 44-46, 1995.

GUINESI, L. S.; DA RÓZ, A. L.; CORRADINI, E.; MATTOSO, L. H. C.; TEIXEIRA, E. M. CURVELO, A. A. S. Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, vol. 447, p. 190-196, 2006.

HUANG, S. J. **Biodegradable polymers** . In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 2, 1985. p. 221-243.

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, vol. 49, p. 1215–1233, 2013.

ISLAM, K.R. & WEIL, R.R. Microwave irradiation of soil for routine measurement of microbial biomass carbon. **Biology Fertility Soils**, vol. 27, n°. 4, p. 408-416, 1998.

ISLAM, K.R. & WEIL, R.R. Land use effects on soil quality in a tropical forest ecosystem of Bangladesh. **Agric. Ecosys. Environ.**, vol. 79, p. 9-16, 2000.

JAYAPRAKASH, M. S.; KUMAR, K. S.; SREENIVASA, S.; MOHAN, N. R.; SHASHIDAR Solid State Studies of Chitosan and Starch Blend Films. **Journal of Modern Chemistry & Chemical Technology – JoMCCT**, p. 11-18, 2013, ISSN: 2229-6999

JENKINSON, D.S. & POWLSON, D.S. The effects of biocidal treatments on metabolism in soil. V. Method for measuring soil biomass. **Soil Biol. Biochem.**, vol. 8, p. 209-213, 1976.

KAMPEERAPPUN, P.; AHT-ONG, D.; PENTRAKON, D.; SRIKULKIT, K. Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. **Carbohydrate Polymers**, vol. 67, p. 155–163, 2007.

KARLEN, D.L.; MAUSBACH, M.J.; DORAN, J.W.; CLINE, R.G.; HARRIS, R.F.; SCHUMAN, G.E. Soil quality: a concept, definition, and framework for evaluation (a guest editorial). **Soil Science Society of America Journal**, vol. 61, n° 1, p. 4-10, Jan./Feb. 1997.

KASSIN, G.; MARTIN, J.P. & HAIDER, K. Incorporation of a wide variety of organic substrate carbons into soil biomass as estimated by the fumigation procedure. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, vol. 45, p. 1106-1112, 1981.

KOUNTOU, E., NIAOINAKIS, M.- Thermo-mecanical properties of LLPDE/SiO₂ nanocomposites. **Polymer**, vol. 47, p. 1267-1280, 2006.

KURUSU, R. S. **Efeito do tempo e do recozimento nas propriedades mecânicas e de biodegradação de materiais baseados em Poli(3-hidroxi-butirato) (PHB)**. 2011, 101 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP

LAGES, F.; SILVA-GRAÇA, M.; LUCAS, C. Active glycerol uptake is a mechanism underlying halotolerance in yeasts: a study of 42 species. **Microbiology**, vol. 145, p. 2577- 2585, set. 1999.

LARANJEIRA, M. C. M.; FAVERE, V. T. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. **Química Nova**. vol. 32, n°. 3, p. 672-678, 2009.

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

LEITE, L. F. C.; ARAÚJO, A. S. F. **Ecologia Microbiana do Solo**. Embrapa Meio-Norte, Teresina, PI, 2007. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/35904/1/Doc164.pdf>

LEJA, K.; LEWANDOWICZ, G. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – A review. **Polish J. of Environ. Stud.**, vol. 19, n°. 2, p. 255-266, 2010.

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

LIMA, A. C., **Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa parasidiaca*) como biossorvente**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro-UFRRJ, Seropédica, RJ.

LOPES, C. V. G.; CARVALHO, F. J. P. C.; KRIEGER, N. Biodeterioração: Ataque de microrganismos a monumentos históricos. **Ciência Hoje**, vol. 34, n°. 200, p. 34-39, 2003

LOPES, V. C. P. **Foto e biodegradação de PEBD, PHB e suas blendas**. 2011. 101 p. Dissertação de mestrado em Ciências Biológicas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP.

LOPES, L.; **Polímeros. 1ª Semana de Polímeros do IMA**, 2007. Disponível em <http://www.ima.ufrj.br/uploads/2010/01/30/o-que-sao-polimeros_sinteticos.pdf>. Acessado em setembro de 2014.

LOSEKANN, M. E. **Caracterização, classificação e indicadores de qualidade do solo em localidades de agricultura familiar do Estado do Rio Grande do Sul**. Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. 2009. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS.

LOUREIRO, D. C.; DE-POLLI, H.; CEDDIA, M. B.; AQUINO, A. M. Spatial variability of microbial biomass and organic matter labile pools in a haplic planosol soil. **Bragantia**, vol. 69, p. 85-95, 2010

MACEA, R. B.; HOYOS, C. F.; MONTES, Y. G.; FUENTES, E. M.; RUIZ, J. I. R. Synthesis and film properties of chitosan and whey. **Polímeros**, vol. 25, n° 1, p. 58-69, 2015

MADARI, B. E.; CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. B. B. P.; MARTIN NETO, L.; BENITES, V. M.; COELHO, M. R.; SANTOS, G. A. **Matéria orgânica dos solos antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): Suas características e papel na sustentabilidade da fertilidade do solo**. In: As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Eds. W. G. Teixeira, D. C. Kern, B. E. Madari, H. N. Lima, W. Woods, Editora da Universidade Federal do Amazonas/ Embrapa Amazônia Ocidental, Cap. 13, p.172-188, Manaus, AM, 2010. Disponível em:

http://www.biochar.org/joomla/images/stories/Cap_13_Beata.pdf. Acesso em: outubro de 2014.

MADIGAN, M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**. 10 ed., Pearson Education do Brasil, São Paulo, 2004.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. 197p.

MANO, E.B., MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. Edgard Blücher: São Paulo, 2007, p.150.

MARTINS, F. H. S. **O futuro biodegradável**. 2011, 56 p. Monografia de conclusão de curso de Polímeros da FATEC–SO, como requerido para obter o título de Tecnólogo em Polímeros. Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Sorocaba, SP. Disponível em: http://fatecsorocaba.edu.br/principal/pesquisas/nuplas/dissertacoes/TCCs1sem-2012/TCC_Fabio_Martins.pdf, consulta em: fevereiro de 2015

MARTINS, C. C.; PIRES, M.; AZEVEDO, C. M. N. **Planejamento experimental fatorial para otimização da degradação do corante acid black 1 por processo foto-fenton modificado**. XII Salão de Iniciação Científica – PUCRS, 03 a 07 de outubro de 2011. Disponível em: <http://ebooks.pucrs.br/edipucrs/anais/seminarioic/20112/5/5/3/1/3.pdf>. Acesso em outubro de 2014.

MARTINS, L. R. B. **Análise de desenvolvimento de plântulas de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) em diferentes meios germinativos com inoculação de rizobactérias**. 2012. Trabalho de conclusão do curso de graduação de Tecnologia em Biocombustíveis. Faculdade de Tecnologia de Araçatuba, Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza. Araçatuba, SP.

MATHEW, A. P.; DUFRESNE, A. Plasticized waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties. **Biomacromolecules**, Washington, vol. 3, p. 1101- 1108, 2002.

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

MELLONI, R. **Quantificação Microbiana da Qualidade do Solo. In: Microbiota do solo e qualidade ambiental**. Ed. Silveira, A. P. D.; Freitas, S. S., Campinas, Instituto Agrônômico. 2007. vol. 1 p. 209. Disponível em: http://www.iac.sp.gov.br/publicacoes/publicacoes_online/pdf/microbiota.pdf. Acesso em 30 de abril de 2014.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo: Métodos e Análises**, D & M Gráfica e Editora Ltda., Viçosa, Brasil, 2005.

MERCANTE, F. M.; SILVA, R. F.; FRANCELINO, S. F.; CAVALHEIRO, J. C. T.; OTSUBO, A. A. Biomassa microbiana, em um Argissolo Vermelho, em diferentes coberturas vegetais, em área cultivada com mandioca. **Acta Scientiarum: Agronomy**, vol. 30, nº. 4, p. 479-485, 2008. Disponível em: <<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciAgron/article/view/5301/5301>>. Acesso em: 10 Jun. 2014. doi: 10.4025/actasciagron.v30i4.5301.

MIGUEL, O. D. **Blenda de amido termoplástico e polietileno graftizado (enxertado)**. 2014. 94 p. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

MIOR, R.; DUTRA, J. N. B.; CARASEK, E. Desenvolvimento de um método analítico baseado em microextração líquido-líquido para a determinação de cromo (VI) em amostras aquosas com detecção por espectrometria de absorção atômica em chama. **Quím. Nova**, v. -, n. -, p. 1-5, 2013 (online).

MIRANDA, V. R.; CARVALHO, A. J. F. **Blendas Compatíveis de Amido Termoplástico e Polietileno de Baixa Densidade Compatibilizadas com Ácido Cítrico. Polímeros**, vol. 21, n° 5, p. 353-360, 2011

MORAES, J. O. **Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose**. 2009. 88 p. Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MOREIRA, F. K. V. **Desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos biodegradáveis a partir de pectina, amido e nanofibras de celulose**. 2010. 213 p. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. 2007. 65 p. Tese de doutorado em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MUTHUKUMAR, T.; ARAVINTHAN, A.; MUKESH, D. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 95, p. 1988-1993, 2010.

NANNIPIERI, P.; KANDELER, E.; RUGGIERO, P. **Enzymes activities and microbiological and biochemical processes in soil**. In: BURNS, R. G.; DICK, R. P. (Eds). *Enzymes in environment: activity, ecology and applications*. Boca Raton, London, New York: CRC Taylor & Francis, 2002, chapter 1, p. 1-34.

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**, n°. 25, maio, p. 1-5, 2007.

NEVES, C. J. A. **Resistência Química de PE's a Vários Reagentes Químicos** – Boletim Técnico n°13 – OPP Petroquímica S.A. – Agosto (1999).

OBBARD, J.P. Ecotoxicological assessment of heavy metals in sewage sludge amendend soils. **Applied Geochemistry**, vol. 16, p. 1405-1411, 2001.

ORAGWU, I. P.; IGWE, I. O. Studies on the mechanical and water uptake properties of some polyolefins corn starch blends (1). **American Journal of Engineering Research (AJER)**, vol. 02, n° 07, p. 22-27, 2013

Organismos do solo. Disponível em http://www.solos.esalq.usp.br/arquivos_aula/LSN_5897-4-Organismos%20solo.pdf, consultado em abril/2014

O solo é um grande filtro. Disponível em <http://www.sobiologia.com.br/conteudos/Solo/Solo9.php>. Consultado em abril/204

OTEY, F. H.; WESTHOFF, R. P.; **Biodegradable film compositions prepared from starch and copolymers of ethylene and acrylic acid.** Int. C112C08L3/20. US 4,133,784,9 Jan,1979.

PACHEKOSKI, W. M.; DALMOLIN, C.; AGNELLI, J. A. M. Blendas poliméricas biodegradáveis de PHB e PLA para fabricação de filmes. **Polímeros**, vol. 24, n°. 4, p. 501-507, 2014

PALMER, G. & DEMARQUETTE N. R. Comparação entre duas teorias para a determinação da tensão interfacial pelo método de fibra quebrante. **Polímeros**, vol. 13, n°. 1, São Carlos jan./ mar. 2003.

PARKIN, T.B.; DORAN, J.W.; FRANCO-VIZCAÍNO, E. Field and laboratory tests of soil respiration. In:DORAN, J.W.; JONES, A.J. Methods for assessing soil quality. Madison: **Soil Science Society of America**, p. 231-245, 1996.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR., A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, n° 3, p. 174-181, 2006.

PASSOS, T. M. **Biodegradação de filmes de Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV), polietileno de baixa densidade (PEBD) e blenda de PEBD/PHBV (70/30), com fungos específicos.** 2013. 58 p. Dissertação de mestrado em Ciências Biológicas - Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP.

PASTRE, A. C.; TEODORO, K. B. R.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C., MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. **Biodegradação de blendas de amido termoplástico/ policaprolactona com nanofibras de sisal.** Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária-SIAGRO, São Carlos, SP, 18 a 20 de novembro de 2014.

PEDROSO, A. G.; ROSA, D. S. Mechanical, thermal and morphological characterization of recycled LDPE/corn starch blends. **Carbohydrate Polymers**, vol. 59, p. 1–9, 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.

PELLISSARI, F. M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano.** 2009. 124 p. Dissertação de mestrado em Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR.

PEÑA, M. L. P.; MARQUES, R.; JAHNEL, M. C.; ANJOS, A. Respiração microbiana como indicador da qualidade do solo em ecossistema florestal. **Floresta**, Curitiba, PR, vol. 35, nº. 1, jan./abr. p. 117-127, 2005.

PERES, T. B. **Efeito da aplicação de pesticidas na atividade microbiológica do solo e na dissipação do ¹⁴C-paration.** 2000. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, SP.

PERES, T. B.; ANDRÉA, M. M.; LUCHINI, L. C. Agrotóxicos usados na cultura do algodão: efeito na atividade das enzimas desidrogenase e arilsulfatase do solo. **Arquivos Instituto Biológico**, São Paulo, vol. 71, n°. 3, p. 363-369, jul./set. 2004.

PRADELLA J. G. C., **Biopolímeros e Intermediários Químicos**, Relatório Técnico no 84396-205. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. SP, Brasil, p.1-6, 2006.

PURI, G. & BARRACLOUGH, D. Comparison of 2.450 MHz microwave radiation and chloroform fumigation-extraction to estimate soil microbial biomass nitrogen using ¹⁵N labelling. **Soil Biol. Biochem.**, vol. 25, p. 521-522, 1993.

QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M. I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade I. Determinação do teor de ramificação por métodos espectroscópicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 15, n° 4, p. 274-280, 2005.

RAMÍREZ, M. G. L. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde**. 2011, 168 p. Tese de doutorado em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

REDIGHIERI, K. I. **Estudo de compósitos de partículas de madeira e PEBD reciclado na presença de agentes compatibilizantes**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. RJ.

REICHERT, J. M. *et al.* **Solos Florestais**. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009. Disponível em: http://www.fisicadosolo.ccr.ufsm.whoos.com.br/downloads/Disciplinas/SolosFlorestais/Apostila_Teorica%20SF.pdf Acesso em junho de 2014.

RIVALDI, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S. Glicerol de biodiesel - Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, vol. 37, p. 44-51, 2008.

RODRIGUEZ-GONZALEZ, F. J.; RAMSAY, B. A.; FAVIS, B. D. High performance LDPE/thermoplastic starch blends: A sustainable alternative to pure polyethylene. **Polymer**, vol. 44, n° 5, p. 1517–1526, March 2003.

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, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1ª ed. Campinas: Casa do Pão Editora, 325 p., 2005.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, n° 2, p. 82-88, 2001.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J. A. M. Avaliação da Biodegradação de Poli- β -(Hidroxibutirato), Poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- ϵ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, n° 4, p. 311-317, 2002.

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

RUIZ, H. V.; MARTINEZ, E. S. M.; MENDEZ, M. A. A. Biodegradability of polyethylene–starch blends prepared by extrusion and molded by injection: Evaluated by response surface methodology, **Starch/Stärke**, vol. 63, p. 42–51, 2011.

SABETZADEH, M.; BAGHERI, R.; MASOOMI, M. Effect of corn starch content in thermoplastic starch/low-density polyethylene blends on their mechanical and flow properties. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 126, n° S1, p. E-63-E-69, 2012.

SAKANAKA, L. S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. 2007. 123p. Tese

(Doutorado em Ciência de Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

SANTOS, A. P. G. **Poluição de solos: Contaminação, remediação e prevenção.** Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Civil. Universidade Anhembi Morumbi, 2004.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; OLIVEIRA, J. B.; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. **Sistema brasileiro de classificação de solos**, 2. ed. – Rio de Janeiro: EMBRAPA-SPI, 2006.

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, H. G. **Estrutura Hierárquica do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS).** In: Workshop: “Técnicas Inteligentes na Classificação de Solos para Aplicações na Agricultura”, UNICAMP/CNPTIA, 18/04/2012. Disponível em: http://hotsites.cnps.embrapa.br/blogs/sibcs/wp-content/uploads/2012/04/APRESENTACAO_UNICAMP_CNPTIA_2humberto.pdf

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

SCHINNER, F.; ÖHLINGER, R.; KANDELER, E.; MARGESIN, R. **Enzymes involved in intracellular metabolism. Methods in soil biology.** Berlim: Springer-Verlag, Chapter 15, p. 235-243, 1996.

SCHUSTER, E; SCHRÖDER, D. Effects of sequentially-applied pesticides on no-target soilmicroorganisms: field experiments. **Soil Biology and Biochemistry**, vol. 22, n^o. 3, p. 367-373, 1990.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A.; RESCK, I. S. Preparação, caracterização e degradação de blendas ps/tps usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 20, nº 1, p. 6-13, 2010.

SILVA, P. S.; ALMEIDA, M. V. **Manejo e conservação do solo**, 2010. Disponível em: http://crv.educacao.mg.gov.br/aveonline40/banco_objetos_crv/%7B3A4F3F43-B5A3-4EE0-9C95-F99B0217FD9C%7D_Manejo%20e%20Conserva%C3%A7%C3%A3o%20do%20Solo.pdf

SILVA, A. N. **Atividade biológica do solo em cultivo consorciado de maracujá, abacaxi, mandioca, milho e plantas de cobertura**. 2012. Dissertação de Mestrado em Agronomia. Universidade Federal do Acre/Embrapa Acre, Rio Branco, AC.

SILVA, B. D. S.; ULHOA, C. J.; BATISTA, K. A.; MEDEIROS, M. C.; SILVA FILHO, R. R.; YAMASHITA, F.; FERNANDES, K. F. Biodegradable and bioactive CGP/PVA film for fungal growth inhibition. **Carbohydrate Polymers**, vol. 89, p. 964–970, 2012.

SILVA, A. O.; DIAS, M. M.; MARTINS, N. M.; SILVA, W. M.; MERCANTE, F. M. **Métodos comparativos de quantificação dos teores de carbono da biomassa microbiana e carbono orgânico do solo**. XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo - CBCS, 28 de julho a 02 agosto, 2013, Florianópolis, SC.

SILVA, J. R. M. B.; SANTOS, B. F. F.; SIQUEIRA, D. D.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; LEITE, I. F. **Efeito da compatibilização na morfologia e propriedades térmicas e mecânicas das blendas de polipropileno e quitosana**. 12º CBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros, 22 a 26 de setembro, 2013, Florianópolis, SC.

SILVEIRA, R. B.; MELLONI, R.; PEREIRA, E. G. Atributos microbiológicos e bioquímicos como indicadores da recuperação de áreas degradadas, no sul de Minas Gerais. **Revista Acadêmica: Ciências agrárias e ambientais**, Curitiba, vol. 2, nº. 2, p. 21-29, abr./jun. 2004.

SILVEIRA, R. B.; MELLONI, R.; MELLONI, E. G. P. Atributos microbiológicos e bioquímicos como indicadores da recuperação de áreas degradadas, em Itajubá/MG. **Cerne**, Lavras, vol. 12, n°. 1, p. 48-55, jan./mar. 2006.

SILVEIRA, A. P. D.; FREITAS, S. S. **Microbiota do solo e qualidade ambiental**, Instituto Agronômico, Campinas, SP, 2007. Disponível em: <http://www.cisguanabara.unicamp.br/redeagroecologia/arquivos/biblagroecologia/microbiotadosolo.pdf>, consultada em Abril/2014.

SINGH, D. K.; KUMAR, S. Nitrate reductase, arginine deaminase, urease and dehydrogenase activities in natural soil (ridges with forest) and in cotton soil after acetamiprid treatments. **Chemosphere**, vol. 71, n° 3, p. 412-418, 2008.

SOARES, F. C. **Laminados de poli(ácido láctico)/amido termoplástico recobertos com quitosana reticulada: Obtenção e avaliação das propriedades físico-químicas**. 2012. 87 p. Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.

SOUZA, E. D.; COSTA, S. E. V. G. A.; ANGHINONI, I.; LIMA, C. V. S.; CARVALHO, P. C. F.; MARTINS, A. P. Biomassa microbiana do solo em sistema de integração lavoura-pecuária em plantio direto, submetido a intensidades de pastejo. **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 34, p. 79-88, 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.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. **Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações**. Documentos 42. Embrapa. Jaguariúna, SP, 2004, ISSN 1516-4691.

SPARLING, G.P.; WEST, A.W. A direct extraction method to estimate soil microbial – C – calibration in situ using microbial respiration an ¹⁴C-labeled cells. **Soil Biology & Biochemistry**, vol. 20, n°. 3, p. 337-343, 1988. Disponível em: <[http:// www.sciencedi](http://www.sciencedi)

rect.com/science/article/pii /003807178 8900144>. Acesso em: 09 Jun. 2014 doi: 10.1016/0038-0717(88)90014-4.

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

SPOSITO, G.; ZABEL, A. The assessment of soil quality. **Geoderma**, vol.114, n°.3/4, p. 143-144, 2003.

STEFANI JUNIOR, A. **Avaliação comparativa do efeito de compostos fungicidas sintético e natural por parâmetros biológicos do solo**. 2009. Dissertação de Mestrado em Sanidade, Segurança Alimentar e Ambiental no Agronegócio, Instituto Biológico, Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, São Paulo, SP.

STEVENSON, F. J. Humus Chemistry: genesis, composition, reactions. New York: Wiley-Interscience, 1982. 443p.

SUDHAKAR, M.; TRISHUL, A.; DOBLE, M.; KUMAR, K. S.; JAHAN, S. S.; INBAKANDAN, D.; VIDUTHALAI, R. R.; UMADEVI, V. R.; MURTHY, P. S.; VENKATESAN, R. Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 92, p. 1743-1752, 2007.

SUSZEK, E. B.; FORTES NETO, P.; FORTES, N. L. P.; SILVA, E. M. A. M.; BRAMBATTI, F.; SILVA, C. R.; PATROCINIO, D. D. Atributos microbianos do solo fertilizado com composto de lodo de esgoto. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**: vol. 7, n°. 2, p. 49-61, 2012.

TANRATTANAKUL, V.; PANWIRIYARAT, W. Compatibilization of low-density polyethylene/cassava starch blends by potassium persulfate and benzoyl peroxide. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 114, p. 742–753, 2009.

TAUK, S. M. Biodegradação de resíduos orgânicos no solo. **Revista Brasileira de Geociência**, vol. 20, n° (1-4), março/dezembro, p. 299-301, 1990.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. **J. Análise de solo, plantas e outros materiais**. Editora Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1995, 174 p.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; CAMPOS, A.; CURVELO, A. A. S.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. **Caracterização morfológica e mecânica de amidos termoplásticos (TPS) e suas blendas com poli ácido láctico (PLA) utilizando bagasso e amido de mandioca**. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 16 a 20 de outubro, 2011, Campos de Jordão, SP.

TÓTOLA, M. R.; CHAER, G. M. Microrganismos e processos biológicos como indicadores da qualidade dos solos. **Tópicos em Ciência do Solo**, vol. 2, p.199-275, 2002.

VALENTE, B. S.; XAVIER, E. G.; MORSELLI, T. B. G. A.; JAHNKE, D. S.; BRUM JR., B. S.; CABRERA, B. R.; MORAES, P. O.; LOPES, D. C. N. Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos. **Arch. Zootec.**, vol. 58 (R), p. 59-85, 2009.

VANCE, E. D.; BROOKES, P. C. & JENKINSON, D. S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. **Soil Biol. Biochem.**, vol. 19, p. 703-707, 1987.

VEZZANI, F. M. & MIELNICZUK, J. Uma visão sobre qualidade do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, vol. 33, p. 743-755, 2009.

VINHAS, G. M.; DE ALMEIDA, Y. M. B.; LIMA, M. A. G. A.; SANTOS, L. A. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. **Quim. Nova**, vol. 30, no. 7, p. 1584-1588, 2007.

VOGELSAGER JR, N.; FURLAN, S.A.; SCHNEIDER, A. L. S.; PIRES, A. T. N.; PEZZIN, S.H.; PEZZIN, A. P. T. Filmes de P(3HB) e PCL: Acompanhamento da Biodegradação em Solo por Propriedades Térmicas e Morfológicas. **Revista Matéria**, vol. 9, n. 4, p. 370 – 377, 2004.

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.

WENG, Y. X.; WANG, X. L.; WANG, Y. Z. Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions. **Polymer Testing**, Londres, v. 30, p. 372-380, 2011.

WYSARD JUNIOR, M. M. **Desenvolvimento de materiais compósitos porosos de PE-g-MA/fibra de coco/quitosana e aplicação como materiais adsorventes na remoção de cromo (III)**. 2013. 87 p. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

YOUSIF, E.; HADDAD, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review. **SpringerPlus**, vol. 2, n°. 398, p. 1-32, 2013 Disponível em: <http://www.springerplus.com/content/2/1/398>

ZAGAL, E. Effects of microwave radiation on carbon and nitrogen mineralization in soil. **Soil Biol. Biochem.**, vol. 21, p. 603-605, 1989.

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

