

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

AVALIAÇÃO DA IODEGRADABILIDADE DE PRODUTOS
À BASE DE MANDIOCA E MAMONA

JORGE LUIZ DUTRA GHEM

CASCADEL - Paraná – Brasil
Julho – 2006

JORGE LUIZ DUTRA GHEM

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE PRODUTOS
À BASE DE MANDIOCA E MAMONA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração em **Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente.**

Orientadora: Prof^a. Dra. Simone Damasceno
Gomes

Coorientadora: Prof^a. Dra. Marney Pascoli
Cereda

CASCADEL - Paraná – Brasil

Julho – 2006

JORGE LUIZ DUTRA GHEM

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE DE PRODUTOS À BASE DE
MANDIOCA E MAMONA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, área de concentração Engenharia de Recursos Hídricos e Meio Ambiente, **aprovada** pela seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Simone Damasceno Gomes
UNIOESTE/CCET – Cascavel - PR

Prof^a. Dr^a. Nívea Maria Vicentini
TECPAR– Curitiba - PR

Prof. Dr. Ajadir Fazolo
UNIOESTE/CCET - PR

Cascavel, 07 de julho de 2006.

Deus costuma usar a solidão
para nos ensinar sobre a convivência.

Às vezes, usa a raiva,
para que possamos compreender
o infinito valor da paz.

Outras vezes usa o tédio,
quando quer nos mostrar a importância da aventura e do abandono.
Deus costuma usar o silêncio para nos ensinar sobre a responsabilidade
do que dizemos.

Às vezes usa o cansaço,
para que possamos compreender
o valor do despertar.

Outras vezes usa doença,
quando quer nos mostrar
a importância da saúde.
Deus costuma usar o fogo, para nos ensinar sobre água.

Às vezes, usa a terra,
para que possamos compreender o valor do ar.

Outras vezes usa a morte,
quando quer nos mostrar
a importância da vida.

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom e sentidos perfeitos e assim poder ver, distinguir e contribuir para o conhecimento da ciência;

A meus pais, pela oportunidade de vida, pela orientação de caráter, sinceridade e justiça;

Aos meus familiares, em especial a Vó Alvina, a Bizavó Otília, a minhas filhas Laura e Mariela e a minha esposa Mara Regina, incansavelmente ao meu lado em todas as horas, em todo tempo;

À Tia Marceli, pelos importantes e necessários momentos de refúgio em que me acolheu;

À professora Simone Damasceno Gomes, agradeço acima de tudo a virtude da sabedoria e humildade, que me serviram de apoio e incentivo, que me acolheu em sua equipe e incansavelmente dedicou seu tempo para que esta pesquisa pudesse se realizar com êxito;

À professora Marney Pascoli Cereda, por sua colaboração e participação precisa nesta caminhada científica;

Ao professor Ajadir Fazolo, por sua contribuição, que desde muito tem prestado seu apoio à minha formação profissional;

À professora Fabiana André Falconi, por sua contribuição no desenvolvimento desta pesquisa, através do Laboratório de Controle Microbiológico, do curso de Farmácia - Unioeste, *campus* de Cascavel;

À professora Rosangela Baptista Nunes, CEMA, pela confiança, compreensão e sobre tudo apoio;

Ao diretor - CFR, Rosimar Marchiori pela compreensão e apoio manifestado,

À WHITE MARTINS, na pessoa do colega Jorge Tamagi, pela colaboração;

À Universidade Paranaense - UNIPAR, *campus* de Toledo-PR, pelo apoio através do Laboratório de Bioquímica;

Aos técnicos laboratoristas da UNIOESTE e UNIPAR, por seu apoio e convívio que foram fundamentais;

Aos bolsistas e estagiários que doando parte de seu contido tempo, decisivamente contribuíram com o melhor que puderam. Foi essencial. Jany, Ana e Fabiana, vocês foram minha presença virtual há todos os instantes;

Aos professores, colegas, amigos da UNIOESTE, sou grato pois, à quem inegavelmente jamais se extinguirá a marca do incentivo e encorajamento constante recebido em todos os momentos;

A empresa NATU-LYNE – materiais biodegradáveis, de Botucatu-SP, fornecedora das amostras de bandejas termoformas de fécula de mandioca;

Aos funcionários da UNIOESTE, pela companhia e pelas palavras de apoio nas horas solitárias.

Muito obrigado a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para esta concretização.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
<u>1 INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
<u>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u>	<u>4</u>
<u>2.1 POLÍMEROS.....</u>	<u>4</u>
<u>2.2 POLÍMEROS SINTÉTICOS.....</u>	<u>5</u>
<u>2.2.1 Tipos de Polímeros Sintéticos.....</u>	<u>6</u>
<u>2.2.2 Degradação de Polímeros Sintéticos.....</u>	<u>7</u>
<u>2.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS.....</u>	<u>9</u>
<u>2.3.1 Polímeros de Amido.....</u>	<u>13</u>
<u>2.3.1.1 Filmes (películas) de amido.....</u>	<u>15</u>
<u>2.3.1.2 Bandejas termoformadas.....</u>	<u>16</u>
<u>2.3.2 Polímeros de Mamona.....</u>	<u>17</u>
<u>2.4 BIODEGRADAÇÃO.....</u>	<u>18</u>
<u>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</u>	<u>24</u>
<u>3.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO.....</u>	<u>24</u>
<u>3.2 EQUIPAMENTOS.....</u>	<u>24</u>
<u>3.3 MATERIAIS AVALIADOS QUANTO À BIODEGRADABILIDADE.....</u>	<u>27</u>
<u>3.3.1 Descrição.....</u>	<u>27</u>
<u>3.3.2 Preparo.....</u>	<u>29</u>
<u>3.4 SUBSTRATO.....</u>	<u>31</u>
<u>3.5 INÓCULO.....</u>	<u>31</u>
<u>3.5.1 Obtenção do Extrato.....</u>	<u>32</u>
<u>3.5.2 Caracterização Microbiológica do Inóculo.....</u>	<u>33</u>
<u>3.6 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE.....</u>	<u>34</u>
<u>3.6.1 Quantificação de CO₂ Liberado.....</u>	<u>36</u>
<u>3.6.2 Determinação da Biodegradabilidade.....</u>	<u>37</u>
<u>3.6.3 Análise dos Resultados.....</u>	<u>38</u>

<u>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>	<u>39</u>
<u>4.1 ISOLAMENTO DOS MICRORGANISMOS DO INÓCULO.....</u>	<u>39</u>
<u>4.1.1 Isolamento dos Microrganismos Consumidores de Amido.....</u>	<u>39</u>
<u>4.2 BIODEGRADABILIDADE DOS POLÍMEROS DE MANDIOCA E MAMONA</u> <u>.....</u>	<u>41</u>
<u>4.2.1 Cinética de Degradação.....</u>	<u>50</u>
<u>4.2.2 Considerações Finais.....</u>	<u>54</u>
<u>5 CONCLUSÃO.....</u>	<u>55</u>
<u>REFERÊNCIAS.....</u>	<u>56</u>

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades, formulação do TPS (de amido de trigo)em função da porcentagem de amido.....	15
Tabela 2 - Composição mineral da solução para o teste em meio sólido inerte	31
Tabela 3 - Composição da solução Ringer.....	32
Tabela 4 - Preparo dos reatores para os testes de biodegradabilidade.....	35
Tabela 5- Massa disposta nos reatores para os testes de biodegradabilidade	35
Tabela 6 - Valores de CSO, CSR e k1, conforme equação do modelo cinético	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química de polímeros sintéticos.....	7
Figura 2 - Famílias de biopolímeros, com suas matérias primas.....	13
Figura 3 - Cadeia de polímeros.....	20
Figura 4 - Cadeia de Copoliéster Aromático (PBAT).....	20
Figura 5 - Esquema simplificado de respirômetro para realização dos testes de biodegradabilidade.....	25
Figura 6 - Incubadora tipo BOD, para realização dos testes de biodegradabilidade.....	25
Figura 7 - Foto do respirômetro: a, aerador. Seqüência dos frascos b, c, d, e, f.	26
Figura 8 - Bandejas termoformadas de fécula de mandioca.....	27
Figura 9 - Bandejas termoformadas de fécula de mandioca com filme de óleo de mamoma.....	28
Figura 10 - Bandeja termoformada de óleo de mamoma.....	28
Figura 11 - Cubos de material em almofariz com N2 líquido.....	29
Figura 12 - Moinho multiuso refrigerado.....	30
Figura 13 - Material moído em moinho multiuso.....	30
Figura 14 - Esquema simplificado da diluição do inóculo.....	33
Figura 15 - Esquema da distribuição em meio de cultura do inóculo diluído para o desenvolvimento de microorganismos.....	34
Figura 16 - Placas de Petri com desenvolvimento de bactérias e fungos em meio de cultura.....	39
Figura 17 - Placas de Petri submetidas ao teste de iodo.....	40
Figura 18 - Mineralização da matéria orgânica da bandeja termoformada de fécula de mandioca ao longo do processo.....	42
Figura 19 - Mineralização da matéria orgânica da bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona ao longo do processo.	42
Figura 20 - Mineralização da matéria orgânica da bandeja termoformada de óleo de mamona, ao longo do processo.....	43

Figura 21 - Produção horária de CO ₂ para bandeja de fécula de mandioca ao longo do processo.	48
Figura 22 - Produção horária de CO ₂ para Bandeja de fécula de mandioca com filme de mamona ao longo do processo.....	48
Figura 23 - Produção horária de CO ₂ para bandeja de mamona ao longo do processo.....	48
Figura 24 - Consumo de carbono da bandeja de fécula de mandioca, amostras 1 e 2.....	51
Figura 25 - Consumo de carbono da bandeja de fécula de mandioca com filme, amostras 1 e 2.....	51
Figura 26 - Consumo de carbono da bandeja de mamona, amostras 1 e 2.....	52

RESUMO

Os produtos biodegradáveis produzidos a partir derivados de mandioca e mamona, são biodegradáveis pela constituição das cadeias poliméricas. Constituem uma alternativa em substituição aos polímeros não biodegradáveis de embalagens de alimentos, para a redução da grande quantidade de resíduos sólidos gerados. É importante destacar a necessidade de realização de testes, a fim de se conhecer melhor os mecanismos da biodegradabilidade dos produtos. Os testes de compostagem em meio sólido inerte de vermiculita simulam as condições ambientais mais próximas da realidade, em relação aos outros meios. O desenvolvimento deste experimento busca estabelecer uma avaliação da biodegradabilidade de materiais à base de fécula de mandioca e de mamona como forma de obter informações que venham contribuir no aperfeiçoamento e seleção para utilização de biopolímeros. Os materiais foram avaliados em meio sólido de vermiculita com sistema de aeração a 45°C, com 45 mL de inóculo extraído de resíduo de material de compostagem de resíduos de poda de árvores. O gás carbônico desprendido na degradação, determinado como massa de CO₂ absorvida, em solução de hidróxido de bário 0,0125 mol/L e titulada com solução padrão de ácido clorídrico 0,05 mol/L, usando-se fenolftaleína como indicador para determinar o ponto de viragem. As taxas de degradação, segundo as normas ASTM e ISO, 60 % do Carbono do polímero deve ser mineralizada para CO₂, foram satisfatórias para os padrões de biodegradabilidade. Para bandejas com fécula de mandioca, 66,44% e fécula com filme de mamona, 62,36%. As bandejas de mamona, 13,82%, embora sendo biodegradáveis, não atingiram índice de biodegradabilidade, atribui-se à composição química e física do polímero de mamona que ao ser degradada, não sofreu influência intrínseca da atividade bacteriana.

Palavras-chave: biopolímeros, amido de mandioca, mamona, biodegradação.

ABSTRACT

The products biodegradability produced to leave derived from cassava and ricinus are biodegradability for the constitution of the polimerics chains. They constitute a viable alternative in substitution, instead polymers biodegradability of food packings, for the reduction of the great amount of generated solid residues. It is important to emphasize the necessity of accomplishment tests, in order to know better the mechanisms of the products biodegradability. The tests in half inert solid of vermiculita simulate the ambient conditions next to the reality, in relation to the other ways. This experiment development focus to establish an evaluation of the materials biodegradability from cassava starch and ricinus in order to get information that may contribute in perfecting and election for biopolimers use. The evaluated materials in half solid of vermiculita with aeration system 45°C, with 45 mL of inoculo extracted from composting residue material from pruning trees. The carbonic gas unfastened in the degradation, determined the CO₂ absorbed mass in solution of barium hidroxid 0,0125 mol/L and titleholder with solution standard of cloridric acid 0,05 mol/L, using phenolftalein indicating in order to determine the changing point. The degradation taxes, according to ASTM norms and ISO, 60% of the polymer Carbon must be mineralized in CO₂, the biodegradability standards are satisfactory. The trays with cassava starch, 66,44% and starch with film, 62,36%. The ricinus trays, 13,82%, even though the biodegradability, did not reach a biodegradability index, chemical and physical composition was attributed to a ricinus polymer when degraded, did not suffer intrinsic influence from bacterial activity.

key words: biopolimers, cassava starch, ricinus, biodegradation.

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico e industrial associado ao adensamento populacional desordenado nos grandes centros urbanos vem favorecendo o descarte e, conseqüentemente, o acúmulo de grande quantidade de resíduos sólidos e dejetos, habitualmente despejados em rudimentares “lixões” ou em aterros pouco melhor elaborados. A composição dos produtos do lixo urbano é imensamente variada, como conseqüência, muitos são os problemas que surgem.

Oito de cada dez seres humanos vivem nas cidades. Neste novo milênio, todos os caminhos levam a um planeta ainda mais urbano. Nos próximos anos será preciso concentrar esforços para combater o problema do lixo (GANDOLLA; FISCHER; CAIA, 1997).

O Brasil produz cerca de 240 mil toneladas de lixo por dia, número inferior ao produzido nos EUA (607.000 t/dia), mas bem superior ao de países como a Alemanha (85.000 t/dia) e a Suécia (10.400 t/dia). Desse total, a maior parte vai parar em “lixões” a céu aberto. Somente uma pequena porcentagem é descartada em locais apropriados. O lixo quando não é tratado, constitui-se em sério problema sanitário, pois expõe a comunidade à doenças como diarreia, amebíase, parasitoses e contamina o solo, as águas e o lençól freático.

A faixa mundial de geração de resíduo sólido urbano por pessoa, varia de 0,8 a 2,0 kg per capita/dia (RIBEIRO, 1998). O quadro sanitário no Brasil é precário e decadente, segundo dados do IBGE (2000), 59% dos municípios dispõem seus resíduos sólidos em “lixões”, 17% em aterro controlado, 13% em aterros sanitários, 2,8% têm programas de reciclagem, 0,6% em áreas alagadas, 0,4% usam compostagem, 0,3% aterros especiais e 0,2% fazem uso da incineração.

Atualmente, a maior parte dos descartes plásticos está sendo incinerada ou enterrada. Contudo, a incineração desses resíduos pode provocar poluição ambiental secundária, devido à produção de gases tóxicos

(KIM et al., 2000). A reciclagem dos polímeros não é efetiva por apresentar alto custo. Portanto, a administração de resíduos sólidos plásticos requer combinações complementares de biodegradação, incineração e reciclagem. A biodegradação é a solução mais indicada a longo prazo e necessita de intensa pesquisa antes de ser colocada em prática (MUSTAFA, 1993; ONODERA et al. 2001).

Com as novas e numerosas aplicações, o uso de plásticos é crescente na vida diária da população. Diversos fatores contribuem para essa evolução meteórica, entre os quais se destacam o custo e a durabilidade.

Especialmente em países em desenvolvimento, a poluição ambiental causada por polímeros sintéticos tem assumido proporções alarmantes. Neste estudo, a área de maior interesse ambiental é a biodegradação. A biodegradação é um processo natural pelo qual compostos químicos orgânicos presentes no ambiente são convertidos a componentes menores, mineralizados e redistribuídos por meio dos ciclos elementares do carbono, nitrogênio e enxofre (CHANDRA; RUSTGI, 1998; MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2000).

O agravamento do problema ecológico causado pelos resíduos plásticos incentiva a pesquisa de polímeros com propriedades degradáveis para aplicações de curta duração, principalmente nos casos de pouca exigência de suas propriedades mecânicas, com isso, estão sendo pesquisados e alguns produtos comercializados, embora a custos ainda não competitivos (CANTO, 1999).

Os bioplásticos presentes no mercado são oriundos principalmente de amido, com 85 a 90% do mercado. Entre os bioplásticos de amido incluem-se os fabricados com amidos nativos ou pouco modificados, isolados ou em conjunto com moléculas naturais ou sintéticas (BASTIOLI, 2000).

A fécula de mandioca, devido às suas propriedades peculiares tem sido objeto de estudo no desenvolvimento de materiais plásticos biodegradáveis para aplicação em vários setores (CASTRO, 2004; VICENTINI, 2003; HENRIQUE, 2002).

Considerando a realidade apresentada acima esta pesquisa estabeleceu como objetivo geral avaliar a biodegradabilidade de materiais à base de fécula de mandioca e mamona em meio sólido inerte de vermiculita,

sob condições aeróbias controladas e como objetivos específicos: acompanhar a evolução de desprendimento do CO_2 no decorrer do processo de degradação; avaliar o efeito do recobrimento da bandeja de fécula de mandioca com filme de mamona e avaliar a mineralização do material em condições de inóculo obtido na região do estudo, o Oeste do Estado do Paraná.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Polímeros são moléculas gigantes que apresentam unidades menores que se repetem. Podem ser sintéticos, obtidos em laboratório (polietileno, isopor, nylon,...) ou naturais, que ocorrem na natureza (proteínas, amido, borracha,...). Os polímeros, comumente denominados plásticos, são materiais compostos de resinas naturais e sintéticas, na sua maioria orgânicos, tendo como principal componente o carbono (C), em combinação com hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N). Os materiais plásticos podem ser divididos em dois grandes grupos: os termofixos ou termoestáveis e os termoplásticos (AVEROUS, 2002). Termofixos ou termoestáveis são materiais que amolecem ao serem aquecidos podendo ser moldados, porém sofrem uma transformação química em sua estrutura o que não permite que depois de resfriado e endurecido eles voltem ao seu estado primitivo. Termoplásticos, são materiais que amolecem ao serem aquecidos e podem ser moldados. A mudança não altera sua estrutura química o que permite que seja reaproveitado.

Em relação à evolução desses materiais poliméricos, as primeiras pesquisas que começaram trazer resultados economicamente viáveis datam do período entre 1820 e 1870,

Entre 1900 e 1948 surgiu a maioria dos plásticos existentes ou comercializados hoje, como por exemplo, o PVC (cloreto de polivinil) SAN, PU (Poliuretano), PS (POLIESTIRENO) e o POLITETRAFLUOTILENO (teflon). O Nylon tem registro de seu surgimento durante o período da Segunda Guerra Mundial (CORTI et al., 1999).

Com a efetivação do processo da polimerização desenvolvido por ZIEGLER e NATTA (0000) citados por CORTI et al. (1999), após os anos 1950, a produção de plásticos, continuou até os dias de hoje. Assim, é cada vez mais necessária a pesquisa de novos materiais, seja para substituir outras matérias-primas em falta, seja para aprimorar condições de uso, industrial ou doméstico, seja pela sua durabilidade ou eficiência (CORTI et.al., 1999).

As cargas (materiais de preenchimento) representam a maior composição (em peso) dos plásticos, pois são utilizadas como redutores de custo. De uma forma geral, os aditivos representam cerca de 20 %, em peso, na constituição do plástico comercial. Outros aditivos, como os lubrificantes que facilitam o processamento, e os antioxidantes que inibem ou reduzem a velocidade de degradação oxidativa, são empregados praticamente em quase todos os polímeros porém em pequenas quantidades. Já os plastificantes, que conferem flexibilidade e melhoram a processabilidade e resistência ao impacto, são pouco utilizados na maioria dos polímeros, mas é bem característico no PVC (SOTERO, 2000).

Portanto, é importante o conhecimento da composição da cada material polimérico para se estabelecer a resistência desses plásticos aos microrganismos, quando aplicadas condições de temperatura e umidade favoráveis ao processo degradativo. No caso do polipropileno, polietileno e poliestireno, que possuem um esqueleto constituído unicamente de átomos de carbono, existe uma grande resistência às influências ambientais, ao contrário de outros polímeros que contém heteroátomos na cadeia principal, apresentando-se potencialmente susceptíveis à clivagem hidrolítica (MÜLLER; KLEEBERG; DECKWER, 2001).

2.2 POLÍMEROS SINTÉTICOS

O plástico convencional fabricado a partir de resinas (polímeros), geralmente sintéticas e derivadas do petróleo, é de larga utilização no Brasil,

que, tal qual outros países, enfrentam problemas com seu descarte (CORTI et.al., 1999).

Os polímeros sintéticos, por serem constituídos por cadeias de hidrocarbonetos altamente hidrofóbicas, necessitam aumentar sua solubilidade no meio, ou seja, tornarem-se mais hidrofílicos para que possam estar mais acessíveis à célula microbiana e, deste modo, serem disponibilizados para utilização nos processos metabólicos do microrganismo (SOTERO, 2000).

Os polímeros sintéticos têm sido largamente utilizados nos diversos campos industriais e domésticos desde o começo do século passado, com inúmeras aplicações, principalmente como materiais de embalagens, poliuretanos, poliestirenos e outros compostos que são rapidamente descartados, resultando em um grave problema ambiental (Mustafa, 1993). Ao contrário dos polímeros naturais, a maioria das macromoléculas sintéticas são recalcitrantes porque não podem ser assimiladas pelos microrganismos, desta forma, os plásticos que são depositados no meio ambiente permanecem inalterados por muitas décadas (ALBERTSSON; HUANG, 1995).

Com uma vasta produção, a indústria de embalagens é a grande responsável pelo aumento da poluição por plásticos. Este é o caso, por exemplo, do polietileno tereftalato que vem sendo extremamente utilizado como embalagem de bebidas e que possui um tempo de vida previsto no meio ambiente em torno de 20 a 48 anos (MÜLLER; KLEEBERG; DECKWER, 2001).

2.2.1 Tipos de Polímeros Sintéticos

Conforme a denominação, termofixos ou termoestáveis e termoplásticos, os plásticos de uso mais comuns são:

- 1) Termoplásticos:
 - Polietileno Tereftalato – PET;
 - Polietileno de Alta Densidade - PEAD;
 - Policloreto de Vinila – PVC;
 - Polietileno de Baixa Densidade – PEDB;

- Polipropileno – PP;
 - Poliestireno – OS.
- 2) Termofixos:
- Poliuretanos – PU;
 - Poliacetato de Etileno Vinil - EVA.

A Figura 1 apresenta a estrutura química de alguns polímeros sintéticos.

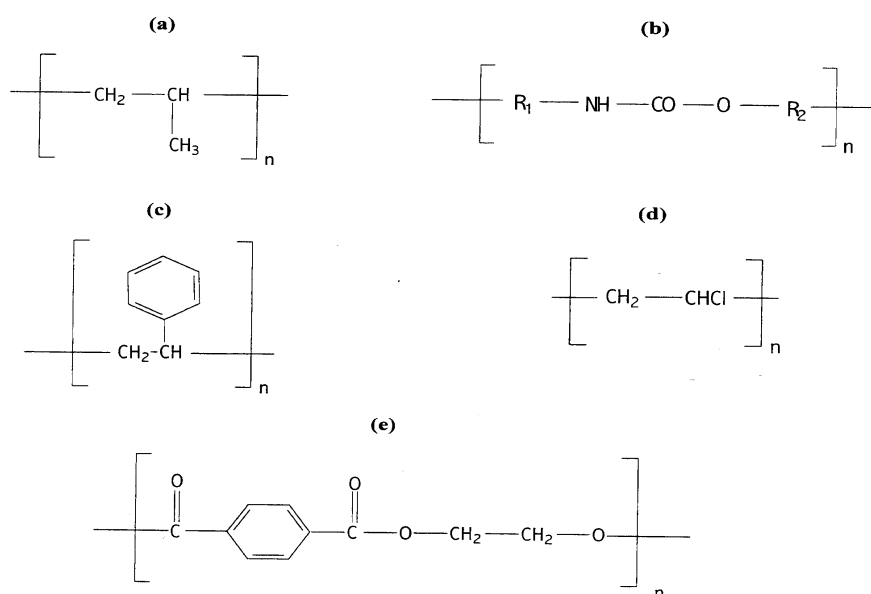


Figura 1 - Estrutura química de polímeros sintéticos.

NOTA: (a) polipropileno; (b) poliuretano; (c) poliestireno; (d) policloreto de vinila; (e) polietileno tereftalato.

FONTE: COSTA (2001).

2.2.2 Degradação de Polímeros Sintéticos

Os polímeros sintéticos, por serem constituídos por cadeias de hidrocarbonetos altamente hidrofóbicas, necessitam aumentar sua solubilidade no meio, ou seja, tornarem-se mais hidrofílicos para que possam estar mais acessíveis à células microbianas e, desse modo, serem disponibilizados para utilização nos processos metabólicos de microrganismos. Porém, a degradação térmica ocorre em temperaturas acima de 150°C provocando a clivagem de

ligações, a exemplo do uretano, formando uma variedade de produtos de reação (COSTA, 2001).

Uma comparação significativa da resistência intrínseca de diferentes polímeros a um processo degradativo particular, é difícil de se estabelecer, devido à grande variedade de condições testes, à sensibilidade dos polímeros a traços de impurezas e aditivos e às diversas formas físicas dos polímeros, como: espessura, morfologia, orientação, formato, etc. Além disso, a degradação pode resultar da exposição a dois ou mais processos combinados. Portanto, apenas uma comparação qualitativa entre os polímeros pode ser determinada, em relação aos diferentes processos de degradação (Hummel; Scholl (1988), citados por COSTA, 2001).

Quando a degradação ocorre, os efeitos esperados são: ataque da superfície, descoloração e mudanças nas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas dos polímeros (ASTM G21-90, 1990; SANTERRE et al., 1993).

Ao contrário da maioria dos poliésteres alifáticos, os poliésteres aromáticos, como o polietileno tereftalato (PET), possuem excelentes propriedades físicas e são amplamente utilizados comercialmente, porém são considerados como resistentes ao ataque microbiano. Kawai (1996), citado por COSTA (2001) e MULLER et al. (2001), observou quebra hidrolítica da cadeia polimérica de PET pela introdução de componentes ácidos alifáticos.

A maioria dos polímeros sintéticos comerciais é resistente à biodegradação, aparentemente porque microrganismos não são capazes de assimilá-los diretamente. A suscetibilidade de degradação dos polímeros sintéticos está diretamente relacionada ao crescimento microbiano nesses polímeros, conforme SCHNABEL (1981).

A iniciação da degradação de compostos sintéticos pelos microrganismos está intimamente relacionada à natureza do material, pela habilidade de clivagem enzimática de ligações hidrolisáveis contidas nas cadeias poliméricas, como é o caso de ligações éster, uréia e uretana. Outros fatores que também afetam a biodegradabilidade de polímeros sintéticos são o pH, que pode funcionar como catalisador de reações hidrolíticas, aumentando as taxas de degradação, e o efeito da copolimerização pela introdução de um segundo monômero na cadeia, alterando as propriedades originais do polímero

e favorecendo à degradação, de acordo com o tipo de ligação dominante (SCHNABEL, 1981; GOPFERICH, 1996; CHANDRA, RUSTGI, 1998).

2.3 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

A degradação do polímero significa uma mudança na sua estrutura química que resulte em perda de propriedades que são passíveis de serem medidas. Swift (1998), citado por CASTRO (2004) descreve as diferentes formas de degradação: biológica feita por microorganismos, hidrolítica por reação química, oxidativa por oxigênio e fotolítica pela ação da luz. Porém, somente a biodegradação resulta numa degradação completa, ou seja, completa transformação do substrato em CO₂, água e biomassa. Em seguida, a biomassa é transformada em sais, seguido por um processo de mineralização. Um polímero biodegradável, segundo a *American Society for Testing and Material*, degrada se primeiramente sob a ação de microrganismos, tais como: bactérias, fungos, algas e leveduras (Beach et al., 1996, citado por CASTRO, 2004).

Um plástico é considerado, de modo um geral, degradável quando possui em sua estrutura ou formulação, componentes que aceleram ou não impedem as taxas de degradação do polímero. Portanto, o plástico biodegradável sofre a ação de um ou mais mecanismos na sua decomposição, associados à composição química do plástico, morfologia, pelas condições do meio, pela presença de aditivos na sua formulação e outros fatores que afetam a biodegradabilidade. As macromoléculas naturais como proteínas, celulose e amido, são geralmente degradadas em sistemas biológicos pela hidrólise seguida de oxidação, assim como álcool polivinílico, poliuretanos derivados de estedióis e outros (HUANG, 1985).

As propriedades de biodegradação de um determinado polímero são caracterizadas pela proporção de carbono do polímero, mineralizado para CO₂ num determinado tempo. De acordo com as normas de avaliação da

biodegradabilidade (ASTM e ISO), 60 % do carbono do polímero têm de ser mineralizada para CO₂ em 45 dias, para que ele possa receber a designação de “biodegradável”. Há vários testes de biodegradação que são realizados em diferentes meios, tais como: meio líquido e meio sólido, em meio de composto ou em solo (GATTIN et al., 2002).

Atualmente, há uma tendência no estudo de polímeros biodegradáveis, oriunda da exigência de comprometimento ambiental, que vem atraindo o interesse no desenvolvimento de novos materiais com características e propriedades físicas, exigidas pelo consumidor, com padrões de segurança do seu uso até o descarte. Até então, os polímeros que não são biodegradáveis continuam sendo extremamente utilizados (ONODERA et al., 2001). Além dessas ações, observa-se também que tem havido aumento do interesse por polímeros biodegradáveis como substitutos aos polímeros tradicionalmente utilizados (LONGIERAS et al., 2004).

IATAURO (2004) avaliou mudas de *Schinus terebinthifolius Raddi* produzidas em tubetes biodegradáveis, com o objetivo de evitar a deformação do sistema radicular, em comparação com outros materiais de mesmo uso, não biodegradáveis, já existentes no mercado.

CASTRO (2004) caracterizou bandejas termoformadas de fécula de mandioca com objetivo de obter informações que possam ser utilizadas na substituição de bandejas de poliestireno expandido, utilizadas no acondicionamento de alimentos, por bandejas de fécula de mandioca biodegradáveis.

Vários autores vêm pesquisando esse processo para desvendar o fenômeno da biodegradação. As pesquisas têm demonstrado uma variedade de enzimas hidrolíticas e oxidativas envolvidas na biodegradação *in vivo*, que podem ocasionar complicações sérias, em relação à biocompatibilidade e funcionalidade, conforme Smith et al. (1987) e Santerre et al. (1983), citados por CASTRO, SOUZA e MONTEIRO (2001).

Entre os produtos biodegradáveis já à venda no mercado europeu, por exemplo, há sacos para embalar mudas de plantas que são absorvidos no contato com a terra (SOTERO, 2000). Nos Estados Unidos, algumas indústrias oferecem brinquedos feitos de plástico não apenas descartável, mas também comestível, com uma mistura de amido e corantes não tóxicos.

Para as embalagens de refrigerante, água mineral e outras feitas de PET, ainda é cedo para contar com os plásticos biodegradáveis na substituição dessas embalagens, principalmente por causa do custo elevado dos biodegradáveis, em relação aos plásticos derivados de sintéticos químicos, também à falta de uniformização entre os países para estabelecer critérios, tais como biodegradabilidade e compostabilidade. No entanto a situação relatada tende à mudança, em função de ações que permitam a transferência de tecnologia a um menor custo e da pressão por parte dos consumidores e campanhas incentivadas pela criação de leis ambientais. Se essa expectativa se concretizar, estudos de biodegradação dos materiais sob condições padronizadas serão exigidos para que os mesmos possam ser comercializados.

O polímero biodegradável é uma opção correta do ponto de vista ambiental, pois consegue voltar rapidamente ao meio ambiente, podendo ser degradado por microrganismos do próprio meio, transformando-se totalmente em gás carbônico e água, sem a geração de resíduos tóxicos, ao contrário dos polímeros de origem petroquímica. Estes, ao contrário dos polímeros naturais, são macromoléculas sintéticas recalcitrantes, pois não podem ser assimiladas pelos microrganismos. Dessa forma, os plásticos que são depositados no meio ambiente permanecem inalterados por muitas décadas (ALBERTSSON; HUANG, 1995).

Foi também observado, que a reação de catálise enzimática ocorre em meio aquoso e o caráter hidrofílico-hidrofóbico afeta grandemente a biodegradabilidade. Os plásticos com estruturas somente hidrofílicas ou hidrofóbicas são menos biodegradáveis do que plásticos que possuem ambas as estruturas em sua cadeia molecular (HUANG, 1985).

Alternativas para obtenção de plásticos degradáveis pela adição de amido a polímeros convencionais têm sido estudadas. O poliestireno, o polietileno de alta densidade PEAD, o cloreto de polivinil PVC e, principalmente, o polietileno de baixa densidade PEBD, ao serem misturados com amido, formam uma mistura polimérica com características mecânicas e custo reduzido para diferentes aplicações. Porém as propriedades mecânicas do plástico são diminuídas (AVEROUS, 2002).

A literatura especializada cita dois processos de mistura do amido ao polímero sintético: O processo Griffin GRIFFIN (1975), em que o amido é misturado ao polímero sintético atuando como carga (a quantidade de amido é limitada de 6% a 12%), sendo a principal aplicação para a mistura com PEBD na produção de filmes para embalagens e, principalmente, para coberturas na agricultura e sacolas. O Processo Otey em que o amido é agregado ao polímero formando uma mistura com características melhores que no processo anterior, admitindo uma quantidade de até 50% de amido, dependendo da finalidade. (OTEY, 1980, citado por SOTERO, 2000).

GUILBERT (2000) define três tipos de materiais biodegradáveis: 1) Os polímeros agrícolas. usados unitariamente ou em mistura com polímeros sintéticos biodegradáveis; 2) Os polímeros de origem microbiana, formados a partir da fermentação de produtos agrícolas e usados como substrato. AVEROUS (2002) identifica nessa classe os polihidroxi-alcanoatos, PHA e o seu representante mais conhecido, o polihidroxibutirato covalerato, PHBV; 3) Os polímeros de origem biotecnológica, polimerizados por processos químicos convencionais e obtidos a partir do produto da fermentação de matérias primas agrícolas usadas como substrato. O material mais conhecido desta categoria, é o ácido polilático (PLA).

AVEROUS (2002) adiciona a esses, uma quarta classe: os polímeros derivados por síntese, obtidos da indústria petroquímica por via sintética clássica. Esta última via é representada por numerosos polímeros e subgrupos: policaprolactonas - PCL; poliésteraminas - PEA; copoliéster alifáticos ou polibutileno tereftalato - PBT; succinato adipato - PBSA; copoliéster alifáticos co-trefilatos ou polibutileno adipato tereftalato - PBAT.

O policaprolactona - PCL e o ácido polilático - PLA são os polímeros que dominam o mercado, com exceção dos derivados de amido (AVEROUS, 2002). A Figura 2, apresenta as diferentes famílias de biopolímeros, com suas matérias primas.

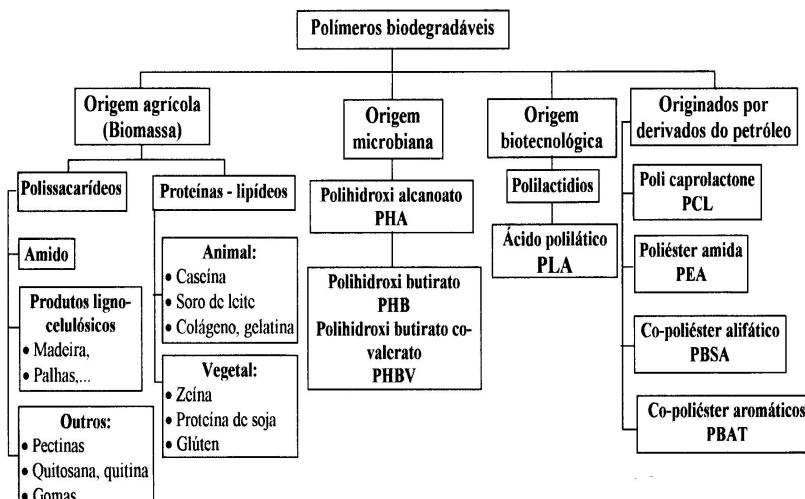


Figura 2 - Famílias de biopolímeros, com suas matérias primas.

FONTE: Adaptado de AVEROUS (2002) e WEBER (2000).

Os plásticos biodegradáveis desenvolvidos, em suas possíveis formas de aplicação, podem virar adubo, ração para gado ou peixes, pois são bioassimiláveis e biofragmentáveis, haja vista que são metabolizáveis em qualquer organismo vivo pelas enzimas biopolimerases naturais, que justifica uma produção limpa (SEBIO; CHANG, 2005).

Um dos aspectos importantes e que contribui para se entender melhor o processo de biodegradação é a origem da comunidade microbiana. Os tecidos animais contêm, geralmente, menor proporção de carboidratos em relação aos vegetais e microrganismos. A degradação de um substrato complexo, folhas tecidos microbianos mortos ou exoesqueletos de insetos, processa-se mais rapidamente na presença de uma comunidade microbiana do que na presença de uma única população (TAUK, 1990).

2.3.1 Polímeros de Amido

O amido é um material biodegradável extraído de fonte renovável de matérias-primas, tais como: cereais, raízes, etc.

De acordo com CURVELO, CARVALHO e AGNELLI, (2001), os estudos com amido para produção de bioplásticos iniciaram-se nos anos 1970.

O amido apresenta as vantagens de ter um custo baixo, ser abundante e renovável. Além disso, está presente sob várias formas em função da origem da matéria-prima (LAWTER; FISCHER, 2000).

O amido não é um verdadeiro termoplástico (termo plastic starch – TPS), mas na presença de plastificante (água, glicerina, sorbitol, etc.), em altas temperaturas (90 a 180°C) e cisalhamento, ele derrete e flui, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, tal como os plásticos sintéticos (CURVELO; CARVALHO; AGNELLI, 2001). Entretanto, é necessária a adição de um plastificante adicional, além da água, tal como um poliol que será pouco influenciado pelas condições atmosféricas em mecanismo de sorção - desorção e que permitirá a obtenção de uma fase fundida em temperatura inferior à da degradação do amido (AVEROUS, 2002).

É possível produzir filmes de amido pelo enxerto com polímeros, tais como o polietileno (PE). Apenas o amido é biodegradável e esses filmes estão sendo abandonados (LAWTER; FISCHER, 2000).

Para AVEROUS et al. (2000), além da sensibilidade à umidade, o fato dos biopolímeros de amido apresentarem propriedades mecânicas que se alteram com o tempo, a baixa força de resistência ao impacto e, no caso dos produtos termoformados, a pequena espessura dos produtos formados limitam o uso dos derivados de amido.

Para melhorar a impermeabilização dos produtos biodegradáveis de amido, AVEROUS (2002) sugere incorporar polímeros biodegradáveis, renováveis ou sintéticos. Segundo CURVELO, CARVALHO e AGNELLI (2001), a resistência à umidade pode ser melhorada com adição de polímeros sintéticos, de agentes de ligação cruzada tais como sais de Ca e Zn ou a adição de lignina.

As propriedades dos TPS (*termo plastic starch*) variam em função do tipo de amido utilizado, com ênfase para o teor de amilose. A Tabela 1 mostra as propriedades, formulação inicial e final de TPS à base de amido de trigo, com diferentes níveis de plastificação.

Tabela 1 - Propriedades, formulação do TPS (de amido de trigo) em função da porcentagem de amido

PROPRIEDADES, FORMULAÇÃO INICIAL E FINAL DE TPS À BASE DE AMIDO DE TRIGO, COM DIFERENTES NÍVEIS DE PLASTIFICAÇÃO						
Amido %	Umidade (*)	Teor de glicerol (Amido %)(*)	Densidade	Transição vítrea (°C)	Módulo (Mpa)	
1	74	16(9)	14(14)	1,39	43	997
2	70	12(9)	26(25)	1,37	8	52
3	67	9(12)	36(35)	1,35	-7	26
4	65	0(13)	54(50)	1,34	-20	2

Nota: (*) os dados entre parênteses foram obtidos após a formação (extrusão e injeção - moldagem) e equilíbrio em 23°C e 50% de umidade relativa.

FONTE: LOURDIN, DELLA VALLE e COLONIA (1999).

2.3.1.1 Filmes (películas) de amido

A busca por embalagens que protejam os alimentos, da forma mais natural possível e sem prejuízo ao meio ambiente, ocorre em escala mundial. Uma das alternativas é a substituição dos derivados de petróleo por novas matérias-primas, como o amido e a proteína, na forma de filmes e recobrimentos comestíveis. De maneira geral, os filmes de fécula de mandioca sem aditivos mostraram-se resistentes e elásticos, porém pouco flexíveis, transparentes e altamente permeáveis ao vapor de água, além de apresentarem estrutura homogênea, compacta e de baixa higroscopicidade. A espessura dos filmes de amido influenciou fortemente as propriedades mecânicas, principalmente nos testes de perfuração e relaxamento de tensão, as propriedades óticas e a permeabilidade ao vapor de água. A glicerina apresentou o efeito plastificante mais importante nos filmes de fécula de mandioca (VICENTINI, 2003).

A fécula de mandioca é capaz de formar filmes transparentes, mesmo sem tratamento químico ou plastificante. Entretanto, o uso de plastificantes pode melhorar a flexibilidade dos filmes.

Conforme THIRÉ (2006), filmes recobertos com fina camada polimérica, apresentaram uma redução de até 80% na absorção de água,

indicando uma redução significativa na natureza hidrofílica do material à base de amido, após o recobrimento.

Os filmes à base de amido existentes no mercado são compostos, principalmente, de amido complexado com poliésteres termoplásticos, tais como o poli caprolactona (PCL), para formar produtos biodegradáveis e compostáveis (BASTIOLI, 2000). Pode ser policaprolactona o prefixo não é separado)

Filmes obtidos a partir de proteínas, buscando-se obter filmes biodegradáveis, com boas propriedades mecânicas e baixa permeabilidade ao vapor d'água. Estudo demonstra que é possível obter filmes biodegradáveis a partir de queratina de penas de frango com diferentes características (MARTELLI, 2006).

As propriedades dos amidos plastificados dependem muito da umidade. Como a água tem alto poder plastificante, o comportamento do material é modificado em função da umidade relativa do ar (AVEROUS, 2002). Quanto maior o teor de plastificante (poliol) maior absorção de umidade.

2.3.1.2 Bandejas termoformadas

Para Alves et al. (1998), citados por CASTRO (2004), o conhecimento do tipo de material utilizado na embalagem permite uma avaliação preliminar da compatibilidade embalagem/produto e facilita a execução de ensaios físicos, químicos e mecânicos, bem como a interpretação dos resultados fornecidos.

Sabe-se que as bandejas de fécula de mandioca são produzidas de material altamente hidrofílico, variando sua umidade com o meio em que estão sendo armazenados. Apesar das bandejas de poliestireno expandido apresentarem estruturas porosas, elas não interagem com o meio em que estão sendo armazenadas, pois seu peso não se altera com a umidade do meio (CASTRO, 2004).

SHOGREN et al. (1998) afirma que em embalagens de amido, quando armazenadas em meios com umidade relativa inferior a 50%, ocorre a diminuição da resistência mecânica, aumentando sua fragilidade com a

ocorrência de fraturas. A flexibilidade das embalagens de amido aumenta com a absorção da umidade e, conseqüentemente, aumenta a sua plasticidade.

2.3.2 Polímeros de Mamona

A mamona (*Ricinus communis*) é uma planta com características propícias para cultivo no clima tropical do Brasil, possui grande potencial oleoquímico, podendo garantir o fornecimento de polióis e pré-polímeros a partir de ácidos graxos, conforme Ohara et al. (1995), citados por REZENDE (2001).

O óleo de mamona é o mais importante constituinte da semente de mamona, sendo o ácido ricinoléico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, o seu maior componente. É considerado um óleo nobre, pois apresenta a derivação de mais de 550 subprodutos, utilizados na produção de plásticos biodegradáveis, componentes para tintas, combustíveis, lubrificantes, inseticidas e tantos outros produtos (SOTERO, 2000).

O grupo hidroxila confere ao óleo da mamona a propriedade de álcool. Além disso, é um óleo bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura. Possui três grupos funcionais altamente reativos na sua composição: um grupo carboxila ($-\text{COOH}$) no carbono 1, uma dupla ligação no carbono 9 e a hidroxila ($-\text{OH}$) no carbono 12 que, juntas, englobam todas as suas qualidades específicas, produzindo uma infinidade de produtos industriais com várias aplicações e outros produtos especiais, usados na atualidade EMBRAPA (2005).

O óleo de mamona é na realidade um poliéster, formado por três moléculas do ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxi-oléico, ou $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$), cada uma com um grupo hidroxila no carbono 12, propício para polimerização por meio de ligações uretana. Polímeros de poliuretano derivados do óleo de mamona revelam um produto biocompatível, atóxico, com baixíssima hidrofília e de baixo custo (IGNÁCIO et al., 1997). É sabido que a força de resistência à ruptura dos poliuretanos elastoméricos puros é pequena. A adição de fios de poliéster

poderá aumentar a resistência mecânica, como sugerido por FONSECA (1997).

O material polimérico de óleo de mamona pode ser preparado tanto com consistência elástica, semelhante à da borracha de silicone, ou rígida como o cimento acrílico, e parece próprio para a fabricação de larga variedade de implantes ósseos, para substituição de partes do esqueleto (IGNÁCIO et al., 1997).

A bioespuma, um composto biodegradável obtido a partir do óleo de mamona, poderá substituir o isopor na maioria de suas aplicações. Trata-se de um polímero caracterizado principalmente pela ligação química uretana (RNHCOOR), que lhe dá rigidez e flexibilidade. A ligação uretana é a principal responsável pelas propriedades físicas da bioespuma, como: textura, densidade, resiliência (resistência ao choque) e resistência à compressão (CHIERICE, 2005). A rápida degradação da bioespuma explica-se pela configuração das ligações químicas de sua molécula, que permite o ataque por microrganismos.

2.4 BIODEGRADAÇÃO

A biodegradação é uma das variedades da quimiodegradação. Os compostos quimicamente ativos (as enzimas, na maior parte do tempo) são, neste caso, produzidos por parte dos microrganismos.

Considerando os resultados de vários testes, WITT et al. (1997) definem a degradabilidade biológica de um material polimérico como um processo causado pela atividade biológica, promovendo modificação da estrutura química natural do material, pela ocorrência de produtos finais do metabolismo dos microrganismos. Dessa maneira, a degradabilidade é profundamente afetada pelas condições do meio, pela presença de aditivos na formulação e pelo tipo de polímero.

Para GOPFERICH (1996), biodegradação é o processo de cisão de cadeia xxxxx, durante o qual a cadeia polimérica é clivada para formar oligômeros e finalmente monômeros.

A biodegradação é um processo complexo que envolve grande número e variedade de microrganismos na decomposição. Existem pelo menos quatro grupos distintos desses microrganismos aeróbicos: celulolíticos, hemicelulolíticos, pectinolíticos e ligninolíticos, que necessitam de grande quantidade de energia no processo, com exceção dos anaeróbios. TAUKE (1990) destaca que o estudo da biodegradação pode apresentar metodologia simples, entretanto é trabalhosa e muitas vezes demorada.

A degradação biológica em um ambiente aeróbio é significativamente influenciada por todos os parâmetros que influenciam a atividade biológica dos microrganismos. De interesse especial são a disponibilidade de oxigênio e nutrientes, temperatura, umidade, pH e a atividade microbiana. Além dos efeitos enzimáticos, os micro-organismos podem causar ataques físico-químicos (fotoquímico, hidrolítico, oxidativo), produzindo ácidos durante o processo de degradação.

De acordo com o trabalho de SOUZA e LOPES (1993), o mecanismo de degradação dos polímeros biodegradáveis tem 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 avaliação da biodegradação de polímeros em solo compostado, ROSA et al. (2006) observam que o poli-b-(hidroxibutirato) (PHB) degradou mais rápido que o poli-b-(hidroxibutirato-co-valerato) (PHB-V) e o poli-(ε-caprolactona) (PCL). Isso ocorreu, provavelmente, por causa da sua estrutura química que pode ser atacada mais facilmente pelos microorganismos (Figura 3).

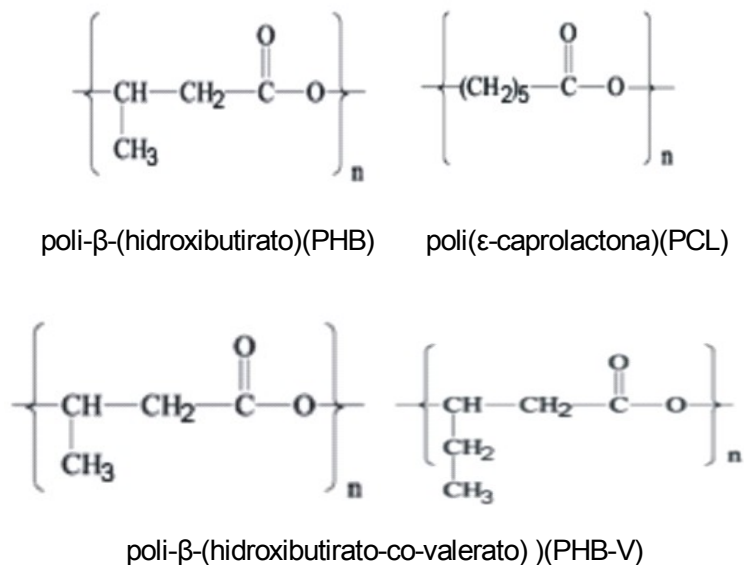


Figura 3 - Cadeia de polímeros.

FONTE: ROSA et al. (2006).

As estruturas de maiores ramificações podem impedir a hidrólise do material. O PCL foi o polímero que apresentou uma biodegradação menos acentuada. No caso do PCL, a baixa biodegradação deve-se, especialmente à estrutura formada pelos grupos $-\text{CH}_2$, que apresentam uma maior força de ligação, e à ausência de carbonos terciários.

A composição dos polímeros, bem como suas características físicas e químicas, tem grande influência na degradação. Os polímeros susceptíveis à ação biológica apresentam em sua estrutura heteroátomos e cadeias alifáticas. Os compostos aromáticos são resistentes à ação biológica. O poli(butileno adipato-co-tereftalato) - PBAT (Figura 4) apresenta na sua cadeia polimérica uma estrutura aromática, porém, a existência dos heteroátomos, carbonila e cadeia alifática favorecem a ação de degradação.

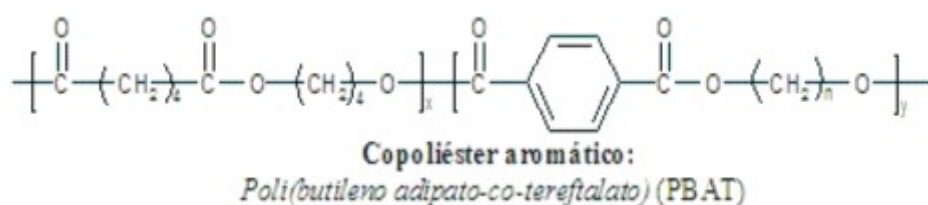


Figura 4 - Cadeia de Copoliéster Aromático (PBAT).

FONTE: VILPOUX e AVEROUS (2003).

Algumas diferenças entre os polímeros sintéticos e os polímeros bacterianos, como a quantidade de unidades repetitivas ao longo da cadeia química ou outras características morfológicas, como o fato de serem hidrofóbicos facilitam a degradação em relação àqueles que são hidrofílicos. A massa molar também interfere diretamente na biodegradação das cadeias de carbono. Enquanto cadeias com alta massa molar dificilmente são degradadas, as cadeias com massa molar menor são rapidamente quebradas, conforme Brandl (1990), citado por ROSA et al. (2006).

Os testes aceitos para determinação da biodegradabilidade são: compostabilidade, que simula a degradação em condições naturais; degradação microbiológica com microrganismos cultivados e enzimas purificadas, método ASTM D G21-70; entre outros. A biodegradação aeróbia foi testada, segundo vários padrões internacionais, por diferentes organizações como ISO, CEN, ASTM, DIN, entre outras.

A propriedade biodegradável de um polímero é determinada pela proporção da conversão de carbono do polímero em CO₂, em um tempo limitado. Por exemplo, em padrões ASTM D-5338-92 e ISO/CEN 14855, 60% de carbono do polímero tem que ser mineralizado a CO₂, dentro de 45 dias.

Há estudos de biodegradação aplicados em diferentes meios: líquido, composto e aterro. Testes de biodegradação em meio líquido são relativamente fáceis de conduzir, pois permitem, sem dificuldade, acompanhar as amostras com a evolução dos testes. Porém, têm a desvantagem de não representar as reais condições de uma unidade de compostagem, pois os microrganismos de biodegradação ativos em meio líquido são bactérias, ao invés de fungos e leveduras como em compostagem (LONGERIAS et al. 2004).

A prática de testes de biodegradação em meios sólidos de composto é a que mais se aproxima da realidade, porém sua complexidade restringe a realização de análises adicionais, como a realização do balanço de carbono.

A vermiculita é um composto mineral, que em sua composição é essencialmente formado por silicatos hidratados de ferro, alumínio, cálcio e magnésio, $(\text{Mg,Ca})_{0.7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6.0}[(\text{Al,Si})_8 \text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Tem características como: ausência de odor, é inerte, não combustível, não tóxico, não se decompõe, é insolúvel em água e pode absorver até cinco vezes o seu peso em água.

O processo de biodegradação também deve prever a integração com os outros processos de recuperação do plástico como reciclagem, reutilização freqüente e até mesmo incineração com baixa taxa residual (SOTERO, 2006).

Para se obter um meio de degradação de vários materiais com precisão satisfatória, na análise de compostagem, e que permitam conferir a biodegradabilidade, já foram estudados, meios sólidos inertes, como perlite, silicatos e vermiculita, em substituição ao meio de compostagem. Porém, a vermiculita é o material que mais se aproximou à simulação de compostagem, por se apresentar inerte a qualquer presença mineral necessária aos microrganismos.

ROSA et al. (2006) apresentaram os resultados da avaliação da biodegradação em solo compostado. As análises térmicas desses polímeros foram realizadas utilizando-se calorimetria exploratória diferencial (DSC), a temperatura de fusão e a cristalinidade, para cada polímero. Os resultados mostraram que o PHB poli-b-(hidroxibutirato) degradou mais rápido que os dois outros polímeros, o poli-b-(hidroxibutirato-co-valerato) - PHB-V e o poli-(ε-caprolactona) - PCL, provavelmente por causa de sua estrutura química que pode ser atacada mais facilmente pelos microorganismos. O PCL foi o polímero que apresentou uma biodegradação menos acentuada. No caso do PCL, a baixa biodegradação deve-se principalmente à estrutura formada por grupos -CH₂ que apresentam uma maior força de ligação, à ausência de carbonos terciários, além do valor da cristalinidade obtido. O PHB-V não apresentou uma grande degradação, devido à sua estrutura ramificada. A existência de uma maior ramificação pode ter impedido a hidrólise desse material. Na Figura 4 estão representados o PHB, PCL e o PHB-V.

As porcentagens finais de mineralização para os materiais em meio líquido, sólido inerte e meio de compostagem foram, respectivamente, 78%, 67% e 71%. Esses valores permitem a conclusão que, os tipos de materiais estudados podem ser considerados biodegradáveis, qualquer que seja o meio, porque a porcentagem mínima de degradação exigida de acordo com os padrões estabelecidos pela ISO/DIS-2 17556 (ISO, 2003) é 60%. A classificação do meio com respeito ao grau crescente de degradação observada foi: meio líquido > meio de compostagem > meio de sólido inerte. Porém, também foi estudada a necessidade por temperatura alta e umidade

aparente para iniciar a degradação de hidrolítica, deste poliéster antes do início da ação de microorganismos. (DE QUEM É A CONCLUSÃO ?)

Finalmente, a presença de amido nos materiais em comum facilitou degradação do Ácido Poli lático - PLA em frações. Esse resultado estava de acordo com o trabalho prévio de Bastioli et al. (1995), citados por GATTIN et al. (2001). Pode ser polilático o prefixo não é separado)

3 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia utilizada para determinação da biodegradação e mineralização do carbono (produção de CO₂) encontra-se descrita em ISO/DIS-2 17556 (2003).

3.1 LOCAL DE REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO

O experimento foi realizado no Laboratório de Saneamento da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, *campus* de Cascavel. A cidade de Cascavel está localizada na região Oeste do Paraná a 24° e 58° de latitude sul e 53° e 26° de longitude oeste de Greenwich, com altitude média de 800 metros. O solo é classificado como latossolo vermelho e o clima da região é temperado mesotérmico e superúmido com temperatura média anual de 20,5°C, precipitação anual de 1.900mm e umidade relativa de 70% a 75%.

3.2 EQUIPAMENTOS

Os testes de biodegradabilidade foram realizados em respirômetro, descrito em ISO/DIS 17556 (2003) e representado na Figura 5.

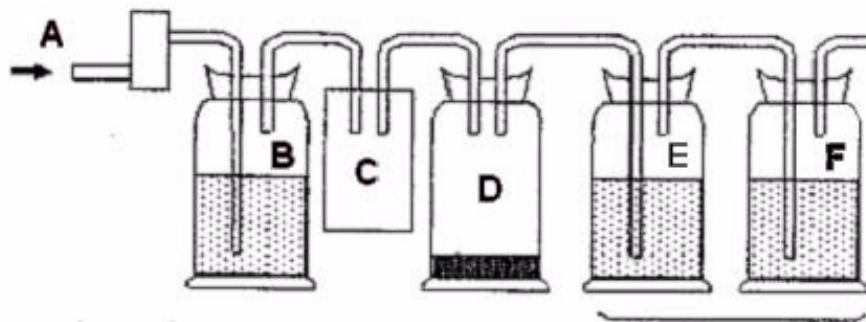


Figura 5 - Esquema simplificado de respirômetro para realização dos testes de biodegradabilidade.

NOTAS: A = representa o sistema de aeração, realizado por meio de aerador – modelo aerador de aquário;

B = solução de hidróxido de potássio (KOH 10 M), com a finalidade de filtrar o ar, para eliminação do CO₂ do ar que entra no sistema;

C = frasco contendo água para manter a umidade da vermiculita;

D = reator constituído de um erlenmeyer, com volume igual a 1000 mL, contendo o meio sólido (180g de vermiculita), 410 mL de solução mineral e inóculo obtido de pilha de compostagem, com o material para avaliar a biodegradabilidade.

E e F = garrafas plásticas com tampa rosqueável (500 mL) contendo 100 mL de hidróxido de bário, solução a 0,0125M em cada uma delas, onde o CO₂ reage, tornando a solução turva quando saturada.

Os sistemas de reatores foram acondicionados em câmara incubadora do tipo BOD (Figura 6), sob temperatura controlada e constante a 45°C. O sistema de aeração foi realizado por meio de aerador – modelo aerador de aquário, com vazão de 2,5 L. min⁻¹.



Figura 6 - Incubadora tipo BOD, para realização dos testes de biodegradabilidade.

A Figura 7 mostra o frasco “B” que contém hidróxido de potássio, com concentração 10M, em erlenmeyer de 500 mL, para purificação do ar (eliminação do CO₂) injetado pelo sistema de aeração, garantindo que o ar introduzido esteja desprovido de dióxido de carbono.

No frasco “C”, garrafa plástica de 500 mL com tampa rosqueável, foi colocado água, para manter a umidade de 40 a 60%. O frasco “D” é constituído de um erlenmeyer de 1000 mL, contendo o meio sólido inerte de vermiculita em solução, no qual foi colocado o material a ser avaliado quanto à biodegradabilidade.

A Figura 7 mostra o respirômetro utilizado nos testes de biodegradabilidade.



Figura 7 - Foto do respirômetro: a, aerador. Seqüência dos frascos b, c, d, e, f.

3.3 MATERIAIS AVALIADOS QUANTO À BIODEGRADABILIDADE

Os materiais avaliados quanto à biodegradabilidade em meio sólido inerte foram finamente triturados em moinho multiuso TE-631/2 TECNAL[®], antes de serem introduzidos no reator.

Após a instalação do experimento, a biodegradabilidade dos materiais foi determinada pela quantificação do dióxido de carbono liberado.

3.3.1 Descrição

Os materiais avaliados quanto à biodegradabilidade, foram cedidos pela Empresa Natu-Lyne – Materiais Biodegradáveis, Botucatu – SP.



Figura 8 - Bandejas termofornadas de fécula de mandioca.



Figura 9 - Bandejas termoformadas de fécula de mandioca com filme de óleo de mamoma.



Figura 10 - Bandeja termoformada de óleo de mamoma.

NOTAS: A) bandeja termoformada da fécula de mandioca (Figura 8);

B) bandeja termoformada da fécula de mandioca com revestimento de filme de óleo mamona (Figura 9);

C) bandeja termoformada de óleo de mamona (Figura 10).

3.3.2 Preparo

Antes da avaliação da biodegradabilidade os materiais foram triturados de acordo com o seguinte procedimento: cortou-se o material, colocou-se em almofariz de 2 litros (Figura 11) e foi adicionado um volume de nitrogênio líquido até ficar imerso. Deixou-se evaporar, acrescentou-se mais outro volume de nitrogênio líquido, deixando-se também evaporar totalmente, iniciando então a redução dos cubos por maceração em frações menores. Só então o material foi levado ao moinho refrigerado multiuso TE-631/2 TECNAL[®] (Figura 12), moídos finamente em rotação de 1700 rpm, por 1 minuto.

Os trabalhos de trituração, com o uso do moinho refrigerado multiuso, facilita a trituração do material a baixa temperatura. Essa etapa foi executada no laboratório de Bioquímica da Universidade Paranaense - UNIPAR, *campus* de Toledo – Paraná.



Figura 11 - Cubos de material em almofariz com N₂ líquido.

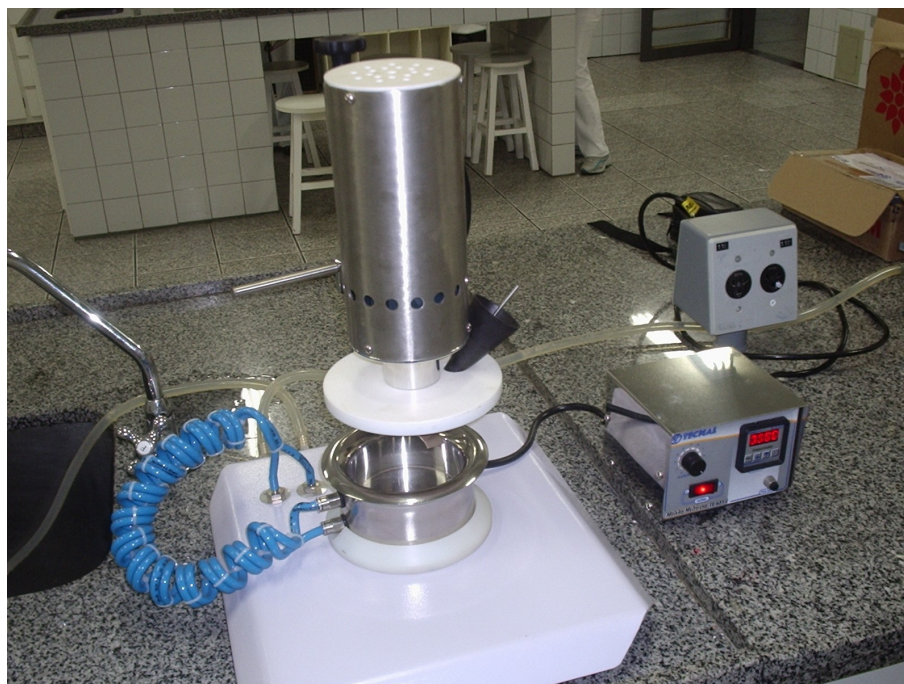


Figura 12 - Moinho multiuso refrigerado.

Na Figura 13 encontra-se o material preparado para o teste de biodegradabilidade.



Figura 13 - Material moído em moinho multiuso

3.4 SUBSTRATO

O substrato utilizado nos testes de biodegradabilidade foi o meio sólido inerte de vermiculita, de granulometria fina (GATTIN et al. 2002). No reator no qual ocorre a biodegradação (frasco “D” da Figura 5) foram introduzidos 180 g de vermiculita, 410 mL de solução mineral e 45 mL de inóculo obtido de compostagem de resíduo de poda de árvores (extrato de composto), segundo procedimento descrito por LONGIERAS et al. (2004).

A composição da solução mineral utilizada no reator é representada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição mineral da solução para o teste em meio sólido inerte

SAIS MINERAIS	COMPOSIÇÃO g / 5L
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,6500
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34,8500
KH_2PO_4	18,7500
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20,0000
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0000
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0135
$\text{MgO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0050
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,0050
H_3BO_3	0,0050
KI	0,0050
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,0050

FONTE: LONGIERAS et al. (2004).

3.5 INÓCULO

Na obtenção do inóculo, seguiram-se os procedimentos descritos por LONGUIERAS et al. (2004).

O inóculo utilizado nos testes de biodegradabilidade foi extraído de material de compostagem derivado de resíduos de poda de árvores, retirado de leira (largura: 2,5m x altura: 1,6m x comprimento:8,0m) com ,aproximadamente, 60 dias de decomposição. O material foi retirado de uma profundidade na leira, de aproximadamente 40 cm, que apresentava maior atividade bacteriana, o que se notou pela temperatura de 38°C, aproximadamente, nos pontos de coleta. O material foi proveniente da Empresa de Reciclagem Solovel Agrícola, localizada na rodovia BR-PR - 486, km 2.

3.5.1 Obtenção do Extrato

Primeiramente foram descartados os materiais grosseiros e resíduos inorgânicos. O material restante foi homogeneizado e peneirado, em peneira de malha 1 cm. Da fração peneirada, utilizou-se 15g, que apresenta as seguintes características: conteúdo de matéria seca, 60,2%; cinzas, 55,0%; pH, 8.0; e relação de C:N, 1:10.

Aos 15 g peneirados, do composto derivado de resíduos de poda, foram acrescentados 150 mL de solução Ringer, conforme Tabela 3. Essa mistura foi homogeneizada por 1 hora, em agitador magnético, obtendo-se o extrato.

Tabela 3 - Composição da solução Ringer

SAIS MINERAIS	COMPOSIÇÃO g/L
NaCL	9,00
KCL	0,42
CaCL ₂	0,48
NaHCO ₃	0,20

FONTE: LONGIERAS et al. (2004).

O extrato obtido foi filtrado em peneira 0,125cm, para excluir as partículas maiores. Em seguida, o filtrado foi centrifugado em centrífuga marca CELM, modelo LS-3 Plus a 3.200 rpm por 30 minutos. O sobrenadante foi

descartado e ao resíduo sólido restante foram misturados 150 mL de solução Ringer e centrifugado novamente, nas mesmas condições. Esse procedimento foi repetido cinco vezes. O resíduo final foi diluído em 150 mL de solução Ringer e, então, caracterizado o inóculo.

3.5.2 Caracterização Microbiológica do Inóculo

A caracterização microbiológica do inóculo foi realizada no Laboratório de Controle Microbiológico de Água, Alimentos e Medicamentos, do curso de Farmácia da Unioeste, *campus* de Cascavel.

Na primeira etapa, foram utilizados 10 mL do inóculo, diluídos em 90 mL de solução fisiológica, obtendo-se diluição 10^{-1} . Em tubo de ensaio contendo 9 mL de solução fisiológica, foi adicionado 1 mL da diluição 10^{-1} , resultando numa diluição 10^{-2} e, assim, sucessivamente, até atingir a diluição 10^{-6} . A Figura 14 representa o processo de diluição.

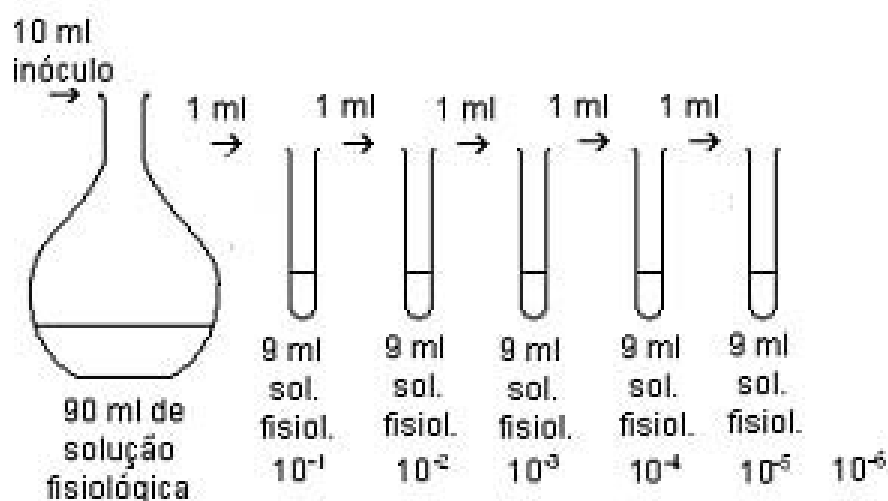


Figura 14 - Esquema simplificado da diluição do inóculo.

Posteriormente, foi transferido 0,1 mL de cada diluição, em duplicata, para placas de Petri contendo o meio Plate Count Agar (PCA), e após, espalhado com alça de Drigalski. Foram preparadas 10 placas de Petri, duas para cada diluição, 10^{-2} a 10^{-6} , (Figura 15).

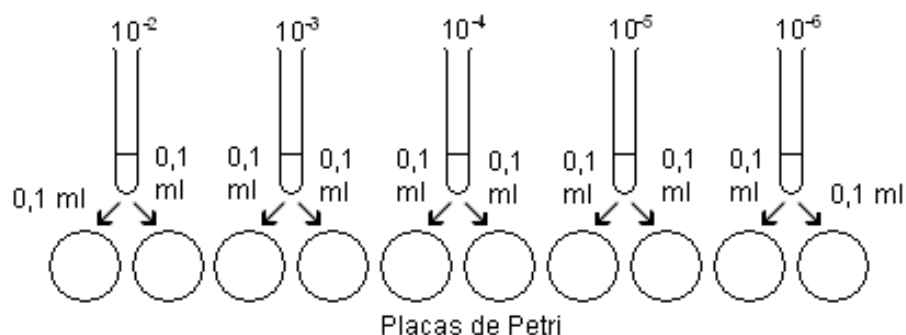


Figura 15 - Esquema da distribuição em meio de cultura do inóculo diluído para o desenvolvimento de microorganismos.

3.6 AVALIAÇÃO DA BIODEGRADABILIDADE

O experimento foi conduzido até 45 dias e, acompanhado por vinte e um dias após ter atingido a estabilização da liberação de dióxido de carbono (fase platô), o que indica o término dos processos relacionados à decomposição dos materiais biodegradáveis.

De acordo com a norma ISO/DIS-2 17556 (2003), que estabelece as condições para testes de biodegradabilidade, se a fase de platô não for atingida, deve-se acompanhar o experimento por um período de no máximo seis meses. Os testes de biodegradabilidade foram realizados em duplicatas, ou seja, para cada material avaliado foram montadas duas linhas de respirômetros (Figura 5).

Além dos respirômetros instalados para avaliação dos três materiais biodegradáveis, foram instalados também respirômetros para o branco (em duplicata). O reator do branco recebeu somente vermiculita, meio mineral e inóculo, para quantificar outras contribuições de CO_2 , que não a decorrente do processo de biodegradação dos materiais avaliados.

A Tabela 4 mostra a preparação do material nos reatores para a avaliação da biodegradabilidade.

Tabela 4 - Preparo dos reatores para os testes de biodegradabilidade

MATERIAL	VERMICULITA	INÓCULO MINERAL	MEIO BIODEGRADÁVEL	MATERIAL
Bandeja termoformada de fécula de mandioca	+	+	+	+
Bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona	+	+	+	+
Bandeja termoformada de mamona	+	+	+	+
Branco	+	+	+	-

NOTA: + : recebeu o material; – : não recebeu o material.

Nos reatores, adicionaram-se as seguintes quantidades de material biodegradável:

a) bandeja termoformada de fécula de mandioca: 5g, com teor de carbono correspondente a 397,39 g/kg;

b) bandeja termoformada de fécula de mandioca com cobertura de filme de mamona: 8g, com teor de carbono correspondente a 253,22 g/kg;

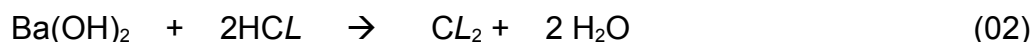
c) bandeja termoformada de óleo de mamona: 10g, com teor de carbono correspondente a 241,52 g/kg, conforme Tabela 5.

Tabela 5- Massa disposta nos reatores para os testes de biodegradabilidade

MATERIAL REATOR (g)	MASSA NO CARBONO (g/kg)	TEOR DE NO REATOR (g)	MASSA DE CARBONO
Bandeja termoformada de fécula de mandioca	5,0	397,39	1,99
Bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona	8,0	253,22	2,03
Bandeja termoformada de mamona	10,0	241,52	2,42

3.6.1 Quantificação de CO₂ Liberado

O gás carbônico (CO₂) desprendido no processo de degradação foi absorvido em solução de hidróxido de bário Ba(OH)₂. 8H₂O 0,0125 mol/L e determinado como massa de CO₂ absorvida (mg). O CO₂ produzido reage com o hidróxido de bário (Ba(OH)₂) que é precipitado na forma de carbonato de bário (BaCO₃), tornando a solução turva, reação 1 (Equação 1), frascos “E” e “F” da Figura 5. A quantidade de CO₂ produzida é determinada pela titulação do Ba(OH)₂ restante com a solução padrão de ácido clorídrico (HCL) 0,05 mol/L, reação 2 (Equação 2). Usa-se fenolftaleína como indicador para determinar o ponto de viragem.



A quantidade de CO₂ liberada num tempo (t) de processo é calculada pela Equação 3 (ISO/DIS-2 17556 (2003):

$$m = (((2 \text{ cB} * \text{VB0}) / \text{cA}) - (\text{VA} * \text{VBT} / \text{VBZ})) * \text{cB} * 22 \quad (03)$$

Em que:

- m = massa de CO₂ absorvida no frasco (mg);
- cA = concentração exata da solução de HCL (mol/L);
- cB = concentração exata da solução de Ba(OH)₂ (mol/L);
- VB0 = volume da solução de Ba(OH)₂ no começo do teste (mL);
- VBT = volume da solução de Ba(OH)₂ no tempo “t” antes de titulação (mL);
- VBZ = volume das alíquotas da solução de Ba(OH)₂ usado para titulação (mL);
- VA = volume da solução de HCL gasto para titulação (mL);
- 22 = meio molar de CO₂.

A freqüência de substituição dos frascos “E” e “F” (Figura 7), durante o experimento para proceder a titulação depende das condições do processo de biodegradação, ou seja, quanto maior a atividade de produção de CO₂, maior a freqüência na troca de frascos e titulação. O indicativo para a retirada dos frascos é a aparência da solução dos frascos “E” e “F” (Figura 7). Quando a mesma apresentar-se turva, recomenda-se a remoção, pois nesta situação a solução do frasco “E” está saturada, ficando o CO₂ retido somente no frasco “F”.

3.6.2 Determinação da Biodegradabilidade

Conforme estabelecido pela ISO 17556 (ISSO, 2003), a quantidade teórica de CO₂ é expressa pela Equação 4:

$$Tc = m \cdot Xc \cdot (44/12) \quad (4)$$

Em que:

Tc = quantidade teórica de dióxido de carbono (mg);

m = massa do material teste (mg), introduzido no sistema;

Xc = conteúdo de carbono do material teste, determinado a partir da fórmula química ou calculado pela análise elementar e expresso em fração da massa;

44 e 12 = massa molar e massa atômica do dióxido de carbono, respectivamente.

Para a determinação da porcentagem de biodegradabilidade Dt (%) dos materiais em teste a partir da quantidade de dióxido de carbono liberado, foi utilizada a Equação 5 (ISO 2003).

$$Dt = \frac{\sum Ct - \sum Cb}{TC} \times 100 \quad (5)$$

Em que:

Dt: = % de biodegradabilidade dos materiais a partir da quantidade de dióxido de carbono liberado;

$\sum C_t$: = dióxido de carbono liberado no frasco teste entre o início do teste e o tempo t, (mg);

$\sum C_b$ = dióxido de carbono liberado no frasco branco controle entre o início do teste e o tempo t (mg);

TC = quantidade teórica de dióxido de carbono do material teste (mg).

3.6.3 Análise dos Resultados

Para análise dos resultados foram plotadas curvas de produção acumulada de CO₂, taxa de mineralização e de produção horária de CO₂ ao longo do tempo, para cada um dos materiais avaliados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ISOLAMENTO DOS MICRORGANISMOS DO INÓCULO

Para o isolamento dos microrganismos presentes no inóculo, utilizado no testes de biodegradabilidade em meio sólido inerte de vermiculita, incubou-se o material em meio para o desenvolvimento de bactérias e fungos à temperatura de 35 - 45°C por 48 horas.

Na Figura 16 pode-se visualizar o desenvolvimento de bactérias e fungos do inóculo.

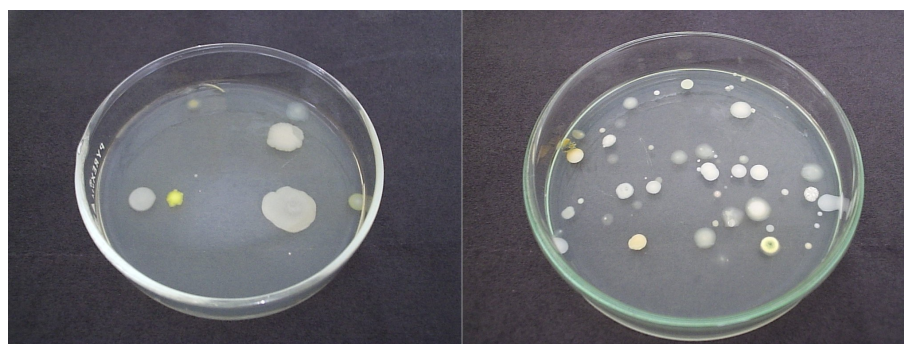


Figura 16 - Placas de Petri com desenvolvimento de bactérias e fungos em meio de cultura.

4.1.1 Isolamento dos Microrganismos Consumidores de Amido

Isolados os microrganismos presentes no inóculo, foi iniciada a sua avaliação, quanto ao consumo de amido. Para tanto, os microrganismos

foram inoculados em Placas de Petri, contendo o meio Agar Amido e incubados a 35°C – 37°C, por 24 horas.

A habilidade dos microrganismos em consumir o amido, foi indicada pelo halo transparente (claro) formado ao redor das colônias, quando da aplicação de solução de iodo (Figura 17).

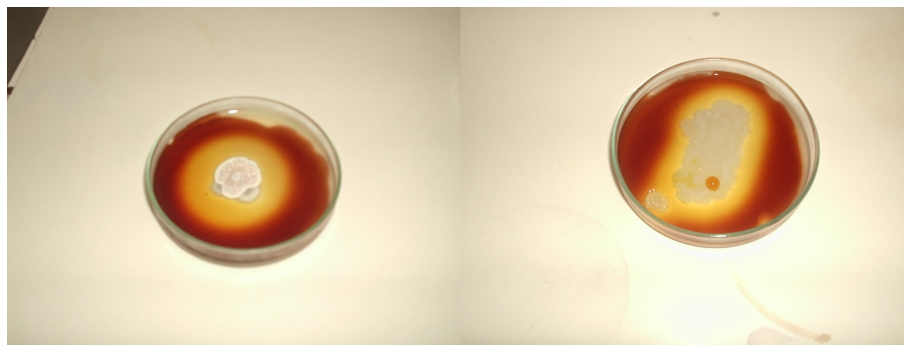


Figura 17 - Placas de Petri submetidas ao teste de iodo.

Dos organismos identificados, quatro apresentaram habilidade em degradar o amido: dois deles cresceram em meio PCA e os outros dois em meio PDA, sendo um deles fungo filamentoso.

Neste ensaio, não foram testadas espécies de fungos ou bactérias, somente foi realizado um levantamento da existência desses microrganismos no inóculo, com atividade para decomposição de materiais à base de fécula de mandioca e mamona.

Devido à falta de equipamento e material adequado, não foi possível a determinação do gênero e espécie de fungos e bactérias, podendo-se estabelecer determinação posterior.

Um polímero biodegradável, segundo a *American Society for Testing and Material* - ASTM e a *International Organization for Standardization* – ISO, degrada-se primeiramente sob a ação de microrganismos, tais como bactérias, fungos, algas e leveduras (Beach et al., 1996, citados por CASTRO, 2004).

Segundo TAUKE (1990), a degradação de diferentes resíduos depende das condições locais e regionais, como clima, solo, vegetação, fauna e microrganismos decompositores. O autor comenta também que a adversidade bioquímica dos substratos é importante para que os organismos possuam

amplo espectro de enzimas extracelulares para convertê-los em metabólitos assimiláveis.

TAUK (1990) apresenta, em processo de decomposição fúngica em folheto do cerrado, a caracterização dos gêneros de fungos com maior frequência no experimento: *Trichoderma*, *Absidia*, *Fusarium*, *Cytindrocladium*, *Penicilium* e *Aspergillus*. Muitos microrganismos do solo como fungos, bactérias e actinomicetos podem sintetizar melaninas, podem secretá-las ou retê-las em suas células e esporos. As melaninas de algumas espécies são similares aos ácidos húmicos com elevada acidez, podendo causar certa resistência à degradação microbiana.

4.2 BIODEGRADABILIDADE DOS POLÍMEROS DE MANDIOCA E MAMONA

O processo foi acompanhado, conforme determinação das normas da biodegradabilidade ASTM e ISSO, por um período de 45 dias, em vermiculita a 45°C, com 45 mL de inóculo, proveniente de composto de resíduo verde.

De acordo com as normas de avaliação da biodegradabilidade (ASTM e ISO), 60 % do C do polímero deve ser mineralizado para CO₂ em 45 dias, para que ele possa receber a designação de “biodegradável”.

Nas Figuras 18, 19 e 20 são apresentadas as curvas de mineralização do carbono (Equação 5), para bandeja termoformada de fécula de mandioca, bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona e para bandeja termoformada de óleo de mamona, respectivamente, em que R₁ representa a amostra 1 e R₂ representa a amostra 2 de cada experimento, realizado em duplicata.

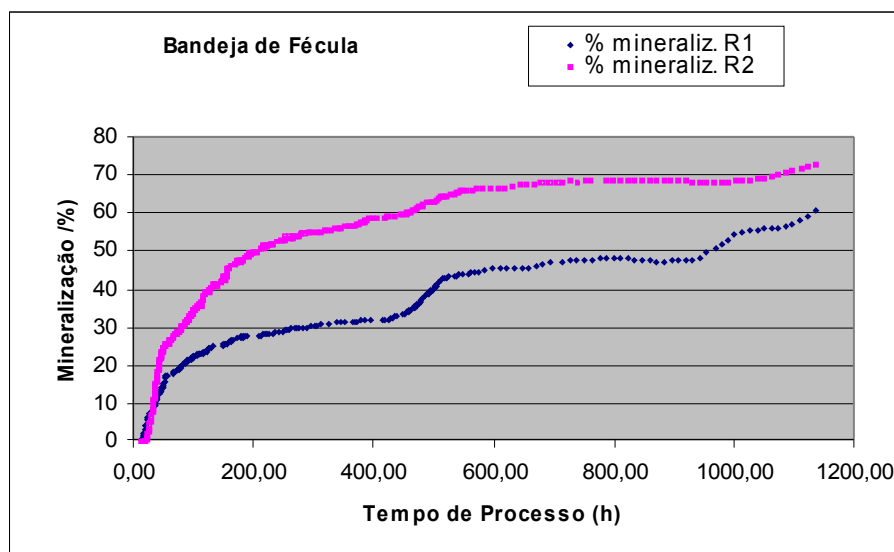


Figura 18 - Mineralização da matéria orgânica da bandeja termoformada de fécula de mandioca ao longo do processo.

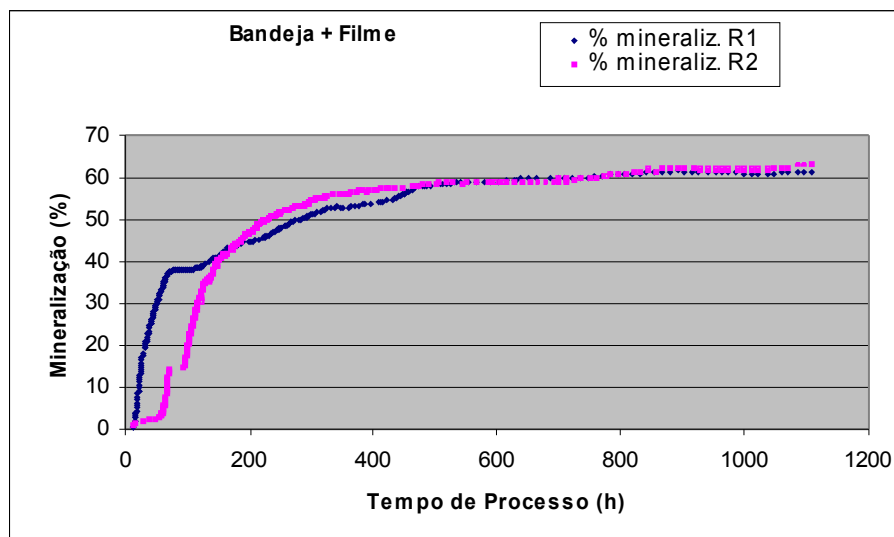


Figura 19 - Mineralização da matéria orgânica da bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona ao longo do processo.

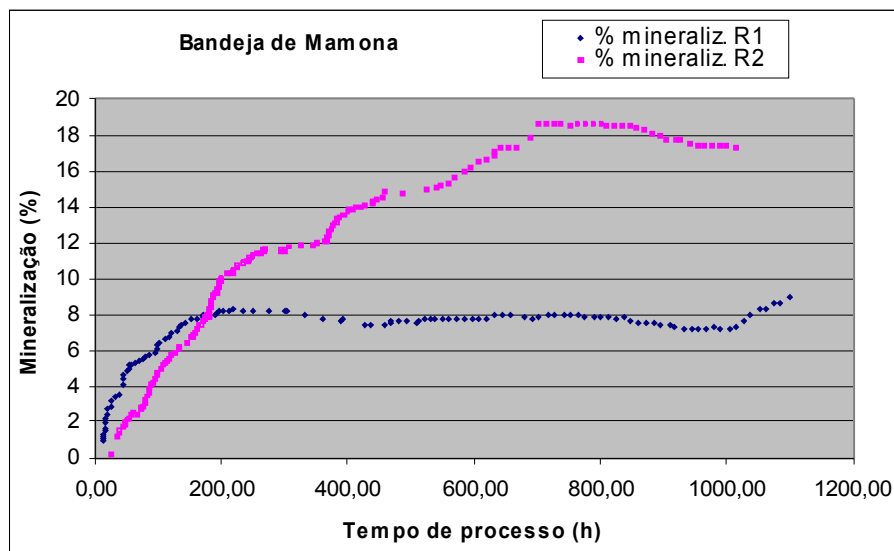


Figura 20 - Mineralização da matéria orgânica da bandeja termoformada de óleo de mamona, ao longo do processo.

Para a bandeja termoformada de fécula de mandioca observou-se fase de latência de 14 horas. A fase de latência para a bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona foi de 13,5 horas e para a bandeja termoformada de mamona, a fase de latência foi de 14,5 horas. As taxas de mineralização obtidas no final do processo de 1.080 horas foram consideradas satisfatórias para as amostras de bandeja termoformada da fécula de mandioca e bandeja termoformada da fécula de mandioca com revestimento de filme de de mamona, segundo as normas internacionais para biodegradabilidade de materiais.

Pelos resultados da biodegradação, obtidos para taxa de mineralização da bandeja termoformada de fécula de mandioca, em duplicata, a média foi de 66,44%. Pode-se notar que a bandeja termoformada de fécula de mandioca (Figura 18), iniciou o período de inclinação, para estabilização da curva de mineralização (fase platô), a partir do 23º dia com taxa de média de 54%. Para a bandeja termoformada de fécula de mandioca com revestimento de filme (Figura 19), em duplicata, a média foi de 62,36%. Nota-se que, o período de inclinação da curva de mineralização, iniciou, a partir do 21º dia com taxa de média de 58%. Para a bandeja termoformada de óleo de mamona (Figura 20),

em duplicata, a média foi de 13,82%. Nota-se que, o período de inclinação da curva de mineralização, iniciou a partir do 21º dia, para uma amostra e 32º para a outra.

Pode-se observar que a bandeja de fécula de mandioca apresentou porcentagem de degradação um pouco mais elevada: 6,42%, em relação à bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona, considerando-se o mesmo tempo de degradação. A bandeja termoformada de óleo de mamona apresenta diferença de 77,84% da degradação para bandeja termoformada de fécula com filme de mamona e 79,26% em relação à bandeja termoformada de fécula. Isso pode ser atribuído aos aditivos de óleo de mamona no processo de fabricação das bandejas que, de uma ou de outra maneira, podem ter interferido no processo enzimático (CASTRO, 2004).

Em teste com inóculo, LONGIERAS et al. (2004) obtiveram uma taxa de mineralização em vermiculita não ativada de 68,9%, com 15 mL de inóculo, durante 18 dias de processo, uma taxa de mineralização de 72,9%, com 45 mL de inóculo, durante 18 dias de processo, ambos os testes a 58°C. Desse modo, o ensaio de inóculo de LONGIERAS et al. (2004) mostrou que a quantidade de inóculo influenciou na taxa de mineralização, mas não influenciou na fase de latência e na fase de platô. GATTIN et al. (2002), em ensaio comparativo da biodegradabilidade de amido e poly (ácido polylático), utilizando meio sólido inerte com vermiculita, encontrou uma taxa de mineralização em torno de 67% para o amido, no período de 45 dias com temperatura estabilizada em 58°C e 15 mL de inóculo proveniente de composto verde. LONGIERAS et al. (2004), em estudo da biodegradabilidade do amido com 45 mL de inóculo verde a 58°C, no período de 45 dias, em meio sólido inerte, encontrou taxas de mineralização entre 71% e 90%.

A degradação biológica em um ambiente aeróbio representam as reais condições ou o mais próximo possível de uma unidade de compostagem, devido ao fato de que os microrganismos de biodegradação ativos em um meio são bactérias, fungos e leveduras, conforme citado em LONGIERAS et al. (2004).

Neste trabalho, os resultados obtidos quanto à taxa de mineralização, para bandeja de fécula de mandioca e bandeja de fécula de mandioca com filme de mamona foram satisfatórios, em relação aos trabalhos citados na

literatura e recomendados por ISO e ASTM. Para a bandeja termoformada de óleo de mamona, esses resultados podem ser considerados como insuficientes. A baixa biodegradação deve-se principalmente à presença do filme poliuretano, derivado do óleo de mamona que apresenta baixa hidrofília, estrutura formada por grupos $-CH_2$, que apresenta forte ligação e por apresentar uma estrutura química bastante estável, em condições ambiente (CHIERICE, 2005). A caracterização da baixa biodegradação, em relação às mesmas condições das demais amostras, é representada no comportamento da curva na Figura 20. Observou-se também que ocorreram problemas de perda de CO_2 , durante o processo.

Constatou-se que dos resultados apresentados na taxa de mineralização dos compostos avaliados, dois apresentam estrutura química semelhante, tendo em sua composição base a fécula de mandioca, alterando somente no aditivo de um filme de mamona com percentual não quantificado, porém, os resultados da taxa de mineralização estão bem próximos. Em outra bandeja, constituída de óleo de mamona, notou-se uma expressiva diferença no percentual de mineralização. O volume de inóculo utilizado segue citação de LONGIERAS et al., (2004). Para a degradação da fécula de mandioca e da fécula de mandioca com filme, na temperatura de $45^\circ C$, mostrou-se compatível para degradação desses materiais. A temperatura pode ter influenciado no desenvolvimento do grau de atividade enzimática bacteriana do inóculo, fazendo com que as bactérias na degradação atuassem de forma eficiente, para essa temperatura do processo, para a degradação do polímero de óleo de mamona, com concentração de uretana maior e mais estável, em relação à bandeja com filme.

Deve-se considerar a composição química do composto verde e a composição de microrganismos que influenciam na biodegradação dos compostos e, conseqüentemente, no resultado da taxa de mineralização, carbono acumulado e fase de latência.

SCHEREN (2005) relata taxas de mineralização para fécula de mandioca e para bandeja termoformada de fécula de mandioca, de 43,89 e 42,71%, respectivamente, em 45 dias de processo em meio sólido inerte de vermiculita a $36^\circ C$, com 45 mL de inóculo proveniente de composto de resíduo verde.

As taxas de mineralização obtidas foram consideradas baixas, de acordo com as normas internacionais para biodegradabilidade de materiais à base de amido. Embora as taxas de mineralização tenham sido baixas, pode-se observar que a fécula de mandioca degradou mais do que a bandeja termoformada, em relação ao mesmo tempo. Isso pode ser explicado pela composição de polímeros na fabricação das bandejas. Dessa maneira, pelos resultados dos ensaios de biodegradação desenvolvidos neste trabalho, em 45 dias de processo em meio sólido inerte de vermiculita a 45°C, com 45 mL de inóculo, relatam para taxa de mineralização da bandeja termoformada de fécula de mandioca, 66,44%, para a bandeja termoformada de fécula de mandioca com revestimento de filme, a taxa de mineralização foi de 62,36% e para. Nota-se que a composição qualitativa das bandejas à base de fécula de mandioca é semelhante, no aspecto quantitativo dos resultados de biodegradação em um mesmo período e com mesmo volume de inóculo, variando-se somente a temperatura, que influenciou no desenvolvimento da atividade bacteriana do inóculo e, conseqüentemente, na taxa de mineralização, atingindo os padrões das normas internacionais para biodegradabilidade de materiais à base de amido.

O equipamento utilizado no experimento (respirômetro), construído artesanalmente, conforme modelo (Figura 5), pode ter ocasionado, em algum momento, aeração inadequada ao sistema, causando interferência no desempenho da atividade dos microrganismos, perda de CO₂, eventuais vazamentos nas tampas das garrafas PET ou perdas no instante da troca das soluções. Os ensaios descritos por GATTIN et al. (2002), foram conduzidos em bioreator automatizado, específico para quantificação de dióxido de carbono.

Os polímeros naturais, tais como proteínas, amido e celulose, são prontamente biodegradados por hidrólise seguida de oxidação. Para os polímeros sintéticos, a susceptibilidade de degradação está diretamente relacionada ao crescimento microbiano. O início da degradação pelos microrganismos está relacionado à natureza do material e à habilidade de clivagem enzimática das ligações hidrolizáveis das cadeias poliméricas, como no caso das ligações éster, uréia e uretana. Fatores como pH, também afetam à biodegradabilidade de polímeros sintéticos. Os poliuretanos contendo grupos éster são afetados por microrganismos, mas não são os que apresentam

grupos éter, SCHNABEL (1981) e COSTA (2001). O poliuretano ou poliéster uretano, ao contrário dos demais polímeros sintéticos, possui um tempo de vida útil de 5 anos, à temperatura ambiente e umidade elevada, devido à degradação hidrolítica que sofre no meio ambiente, de acordo com Phua et al. (1987), citados por CASTRO, SOUZA e MONTEIRO (2001).

REZENDE (2001) verificou o efeito da umidade, à temperatura ambiente, em amostras do poliuretano, com e sem o antioxidante, nas atmosferas de ar seco, nitrogênio seco e ar a 70% de umidade relativa, observando alterações significativas.

MULLER, KLEEBERG e DECKWER (2001) observaram quebra hidrolítica da cadeia polimérica de polietileno tereftalato (PET) pela introdução de componentes ácido alifáticos. O PET é considerado resistente ao ataque microbiano. Observaram ainda que o polipropileno, polietileno e poliestireno, possuem o esqueleto da constituição química, formado unicamente de carbono, constituindo grande resistência às influências ambientais, no caso de polímeros com heteroátomos na cadeia principal, apresentam-se mais susceptíveis à clivagem, como no caso do polietileno tereftalato (PET).

Kawai (1996), citado por COSTA (2001) relatou a biodegradabilidade de polímeros sintéticos, poliésteres de tereftalato, ftalato ou isoftalato com polietileno glicol, que aumentou sua susceptibilidade à degradação pela adição de componentes dihidroxílicos.

A eficiência de degradação do polietileno em função da fase de crescimento da cultura pura de fungo e da inserção de grupos funcionais no polímero, em decorrência de irradiação com luz ultravioleta ou pela presença de agentes oxidantes, foi relatada por ONODERA et al. (2001).

Os fungos são especialmente importantes para estudos de biodegradação, pois apresentam um sistema enzimático capaz de clivar ligações éster em plastificante PVC e espumas de poliéster uretana. Portanto, a biodegradação de polímeros sintéticos deve ser catalizada por enzimas extracelulares produzidas pelos microrganismos, pois esses polímeros são insolúveis em água e não podem atravessar a parede celular microbiana, conforme Peng e Shen (1999), citados por COSTA (2001).

Nas Figuras 21, 22 e 23 são apresentadas às produções horárias de CO₂ para os processos de degradação das bandejas avaliadas.

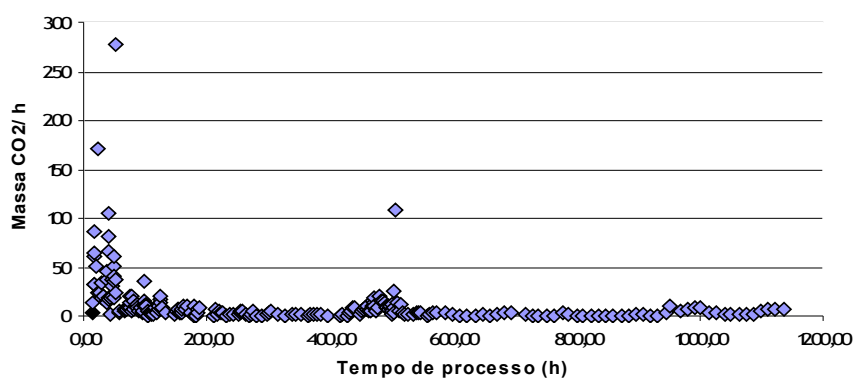


Figura 21 - Produção horária de CO_2 para bandeja de fécula de mandioca ao longo do processo.

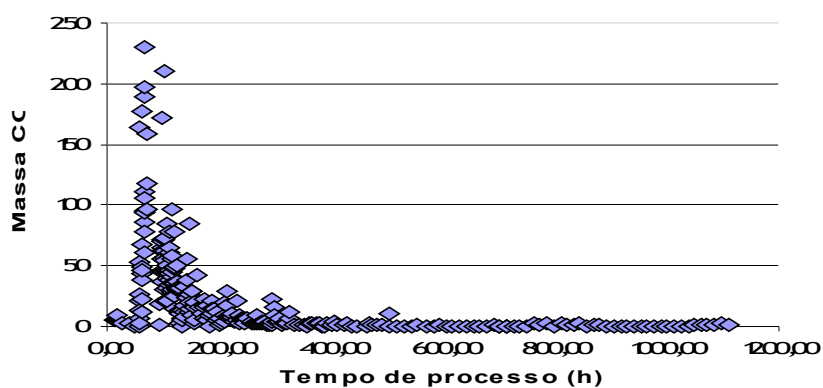


Figura 22 - Produção horária de CO_2 para Bandeja de fécula de mandioca com filme de mamona ao longo do processo.

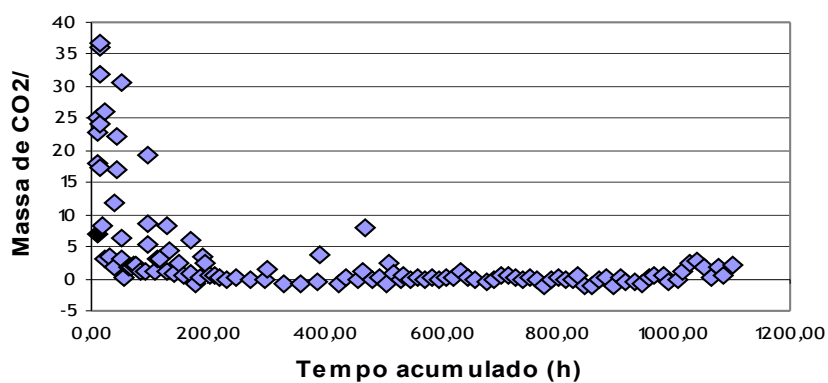


Figura 23 - Produção horária de CO_2 para bandeja de mamona ao longo do processo.

Pode-se avaliar no processo de degradação que, após o período de latência de cada amostra, foi dado início à coleta para a primeira determinação de CO₂ do processo em estudo. Observou-se neste início um maior valor da massa horária, aproximadamente 275 mg . h⁻¹, de CO₂ para a bandeja termoformada de fécula de mandioca (Figura 21). Após esse período ocorreu uma contínua queda no processo de produção horária de CO₂, até atingir a fase de estabilidade, aproximadamente, no 20º dia.

A bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona, apresentou o seu maior pico, no valor de massa de, aproximadamente, 250 mg . h⁻¹ de CO₂ (Figura 22). Após esse período ocorreu uma contínua queda no processo de produção horária de CO₂, até atingir a fase de estabilidade, aproximadamente, no 23º dia.

Para a bandeja termoformada de óleo de mamona, o maior valor de massa horária de CO₂ foi de aproximadamente 37,5 mg . h⁻¹ (Figura 23). Após esse período ocorreu um contínuo decaimento na produção horária de CO₂, até atingir a fase de estabilidade, aproximadamente, no 23º dia.

A degradação se explica pela configuração das ligações químicas, que permitem o ataque por microorganismos. Essa ação não destrói a ligação uretana, que é forte e estável. A quebra só ocorre na segunda etapa de degradação, resultado da ação da luz e do calor. A baixa biodegradação deve-se principalmente à estrutura formada por grupos -CH₂, à ausência de carbonos terciários e à sua estrutura ramificada (CORTI et al., 1999).

Pode-se observar que a composição química e física da bandeja termoformada de óleo de mamona ao ser degradado, não sofreu influência intrínseca da atividade bacteriana do processo. Conforme descrita por CASTRO (2004), sobre a interferência na atividade enzimática das bactérias. Em CHIERICE (2005), sobre as ligações uretana e hidroxila na constituição do óleo de mamona, resistentes à atividade bacteriana no processo de biodegradação, é constatada baixa taxa de mineralização: 13,82%, em relação à bandeja termoformada de fécula de mandioca: 66,44%, e à bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona: 62,36%, com temperatura, tempo de degradação iguais e quantidade de inóculo iguais, conforme LONGIERAS et al. (2004) e GATTIN et al. (2002).

Observa-se que a bandeja termoformada de fécula de mandioca apresentou quedas mais bruscas na produção de CO_2 (Figura 22). Os polímeros naturais, tais como proteínas, amido e celulose são prontamente biodegradados por hidrólise seguida de oxidação. Conforme citado por LONGIERAS et al. (2004), em estudo da biodegradabilidade do amido, isso se refere à composição da estrutura dos polímeros, consumidos mais rapidamente. Em relação à bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona e à bandeja termoformada de mamona (Figuras 22 e 23), nota-se um tempo maior para atingir a estabilização no processo de produção de CO_2 , o que demonstra uma atividade mais lenta de degradação, certamente devido à estrutura dos polímeros de mamona apresentar ligações uretanas mais resistentes ao ataque de microrganismos, retardando a atividade das bactérias no processo de degradação. Segundo TAUKE (1990), a redução de um processo biodegradativo está relacionada à comunidade microbiana, às condições ambientais e à presença de ácidos húmicos com elevada acidez, podendo causar resistência à degradação microbiana. A bandeja termoformada de mamona (Figura 23) demonstrou uma reduzida produção horária de CO_2 para o processo de degradação da bandeja avaliada e maior tempo para atingir a fase de estabilização, em relação à bandeja de fécula (Figura 21). Embora a bandeja de fécula com filme e a bandeja de mamona apresentem igual tempo para atingirem a estabilidade no processo de produção horária de CO_2 , a bandeja de mamona demonstra uma baixa produção de CO_2 , o que pode ser atribuído a uma baixa atividade microbiana no processo de degradação do polímero. Deve-se considerar que uma baixa concentração de microrganismos, impediu o necessário desempenho da clivagem enzimática, para promover a degradação, considerando-se que todo o processo foi inoculado com o mesmo volume, mesmo tipo de inóculo a uma mesma temperatura.

4.2.1 Cinética de Degradação

Os gráficos com as curvas do consumo da massa de Carbono das bandejas e a curva de ajuste, são representados nas Figuras 24, 25 e 26.

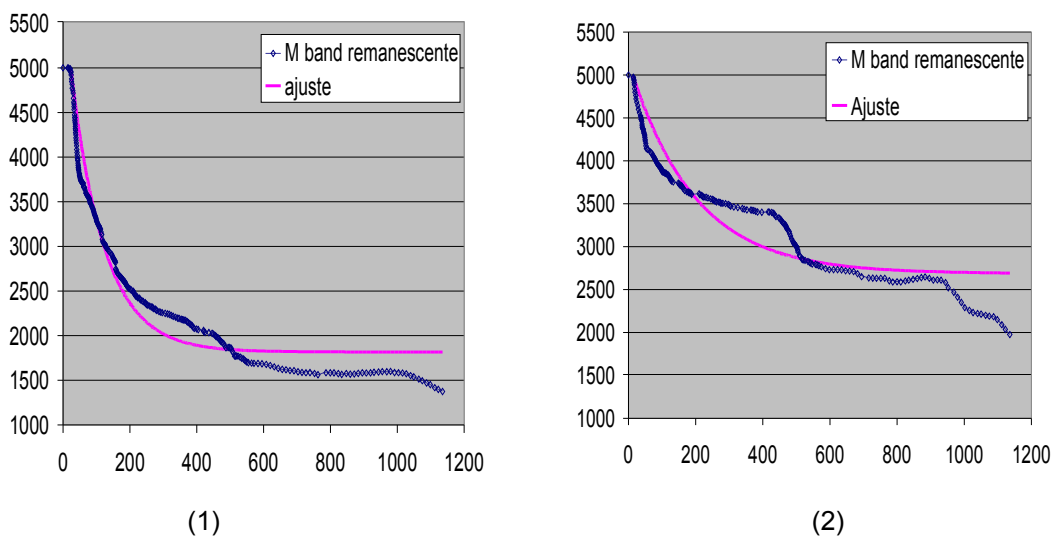


Figura 24 - Consumo de carbono da bandeja de fécula de mandioca, amostras 1 e 2.

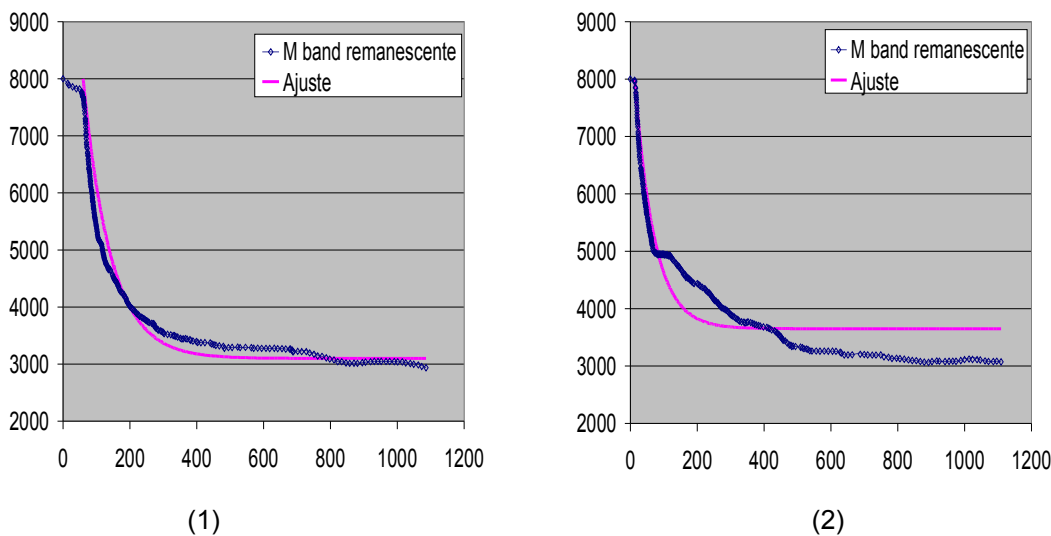


Figura 25 - Consumo de carbono da bandeja de fécula de mandioca com filme, amostras 1 e 2.

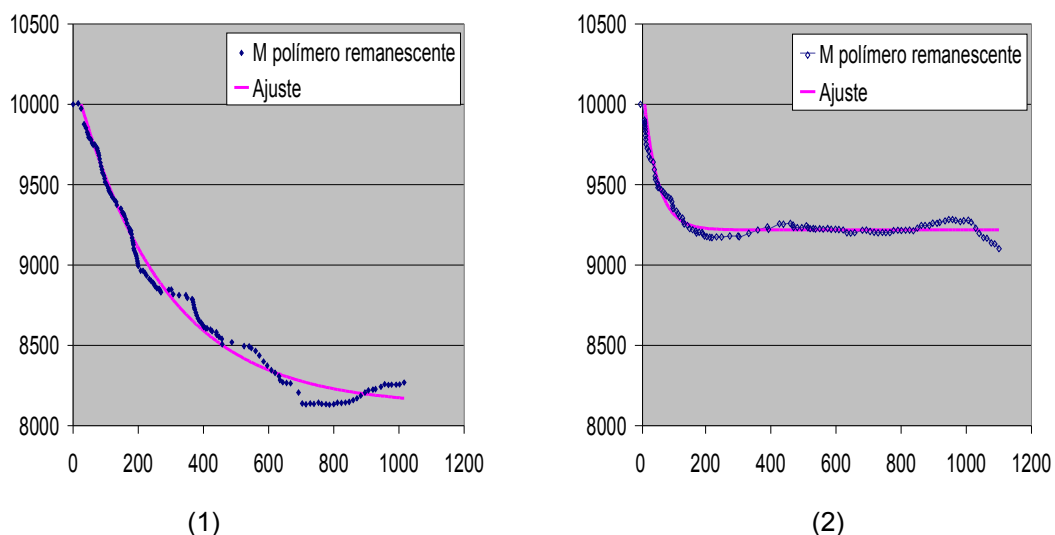


Figura 26 - Consumo de carbono da bandeja de mamona, amostras 1 e 2.

Os materiais que fizeram parte deste experimento, bandeja termoformada de fécula de mandioca (Figura 24), bandeja termoformada de fécula de mandioca com filme de mamona (Figura 25) e bandeja termoformada de mamona (Figura 26), foram analisados em duplicata.

Os valores obtidos do consumo de carbono indicam qual a eficiência dos microrganismos no reator em relação às respectivas amostras, até atingir a estabilidade, com um mínimo de amostra residual.

Os resultados obtidos no estudo do experimento indicam a eficiência dos microrganismos na conversão de carbono no processo e as suas concentrações, porém, observa-se uma variação no consumo da biomassa dos polímeros. Essa interpretação permite entender melhor o metabolismo aeróbio do sistema de conversão de Carbono em CO_2 e H_2O da biodegradação, em função das características físicas e químicas do sistema.

A seguir é apresentada a equação do modelo cinético para consumo de carbono.

$$C_s = C_{SR} + (C_{S0} - C_{SR}) e^{-k_1 t} \quad (6)$$

C_s = concentração de amostra dentro do sistema;

C_{S0} = valor inicial de C_s ;

C_{SR} = concentração residual da amostra no sistema, com taxa de reação zero;

t : = tempo de intervalo (0- t_c);

k_1 = coeficiente cinético aparente.

r^2 = Porcentagem de ajuste da reta.

O valor do coeficiente cinético aparente k_1 , demonstra as condições cinéticas intrínsecas do processo, como também a resistência de conversão de massa das amostras dos reatores no processo.

A Tabela 6 apresenta os valores de C_{SO} , C_{SR} , k_1 e r^2 , conforme equação do modelo cinético (Figura 26), provido também dos dados obtidos em condições ajustadas, obtendo-se os seguintes valores de k_1 e r^2 , referente às amostras das bandejas termoformadas.

Tabela 6 - Valores de C_{SO} , C_{SR} e k_1 , conforme equação do modelo cinético

Bandejas	C_{SO} mg	C_{SR} mg	$k_1(h^{-1})$	r^2
Bandeja fécula 1	5000	1816,75	0,00993	0,97585
Bandeja fécula 2	5000	2685,90	0,00517	0,93921
Bandeja + filme 1	8000	3098,82	0,01208	0,95765
Bandeja + filme 2	8000	3649,97	0,01718	0,93465
Bandeja Mamona 1	10000	8122,84	,00370	0,98658
Bandeja Mamona 2	10000	9218,29	0,02321	0,91443

Os gráficos 1 e 2 da Figura 24 apresentam melhor eficiência na conversão de carbono, para bandejas de fécula de mandioca, com valores de k_1 , 0,00993 e 0,00517, respectivamente, sobre o restante das amostras.

O gráfico 2, apresenta desempenho de conversão bem próximo ao valor corrigido na curva de ajuste, porém no gráfico 2, fatores intrínsecos ao processo impediram uma melhor atividade de conversão do carbono.

Os gráficos 1 e 2 da Figura 25 representam as bandejas de fécula com filme, com os valores de k_1 , 0,01208 e 0,01718, respectivamente, representando uma redução na atividade de conversão de carbono, em relação as curvas representadas, porém, com desempenho mais próximo da curva de ajuste, tal variação pode ser atribuída à presença de aditivos, filme de mamona, na composição da fécula de mandioca.

Os valores respectivos, na Figura 26, determinados em k_1 , 0,01208 e 0,01718, para os gráficos 1 e 2 das bandejas de mamona. Os valores referentes à porcentagem de ajuste da reta (r^2) comprovam as variações de k_1 .

Pelo comportamento da curva, pode-se atribuir a redução na atividade enzimática dos microrganismos a fatores, como: ineficiência da aeração, composição da bandeja diferenciada da composição da bandeja de fécula de mandioca. Pela constituição da estrutura do polímero de mamona, a composição da bandeja de mamona é mais resistente ao ataque dos microrganismos, em temperatura igual às demais bandejas no sistema. Pode-se ativar o desempenho do sistema, por meio da temperatura mais elevada, aumentando-se a concentração de microrganismos.

4.2.2 Considerações Finais

Quanto aos testes com bandeja termoformada de mamona, observa-se que se deve dar continuidade, considerando as poucas informações até então publicadas, referentes a filmes de mamona em material à base de fécula de mandioca. Possivelmente a realização de testes com inóculo e temperatura, adequadas à resistência de degradação do polímero. O ensaio apresenta sua validade, pois se considera a avaliação da metodologia em questão nas condições reais mais próximas das condições ambientais brasileiras, sendo que as mesmas não constavam ainda em literatura. Também há necessidade de uniformização de normas entre os países para estabelecer critérios, tais como: biodegradabilidade e compostabilidade. Estudos de biodegradação dos materiais sob condições padronizadas serão exigidos para que os mesmos possam ser comercializados.

5 CONCLUSÃO

Os resultados dos testes da biodegradação em meio sólido inerte de vermiculita, realizados no presente trabalho, demonstram que foi obtida uma taxa de mineralização acima de 60% para a bandeja termoformada da fécula de mandioca e para bandeja termoformada da fécula de mandioca com filme, valores superiores aos exigidos pela ISO e ASTM nos testes de biodegradabilidade realizados para materiais à base de amido e mamona.

Para o teste com bandeja termoformada de mamona, o índice de biodegradação não foi atingido, porém, destaca-se que é necessário conhecer melhor a relação da composição química e física do composto a ser degradado, em relação à influência da atividade bacteriana do processo de biodegradação, pois já é de conhecimento, sobre a influência da temperatura e da quantidade de inóculo em polímeros de amido, conforme citado pela literatura.

É necessário considerar a necessidade da determinação de ensaios para assegurar uma metodologia padronizada. O teste de biodegradabilidade para polímero de amido em meio sólido inerte deve ser repetido considerando-se o equipamento com uma margem maior de segurança, em relação ao utilizado, aplicando-se a mesma metodologia deste ensaio ou outra que possa ser mais apropriada.

REFERÊNCIAS

ALBERTSSON, A. C.; HUANG, S. J. **Degradable polymers, recycling, and plastics waste management**. New York (USA): Marcel Dekker Inc., 1995.

AMERICAN PUBLIC HEALTH - APHA. American Water Works Association; Water Pollution Federation. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 18 ed. Washington, APHA/AWWA/WPCF, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM D-5209-92, 1994. Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge. In: **Annual Book of ASTM Standards**, v. 8. n. 3, Philadelphia, PA, p. 372-375.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D-5338-92, 1994. Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions. In: **Annual Book of ASTM Standard**, v. 8. n. 3, Philadelphia, PA, p. 439-443.

AVEROUS, L. **Etude de systèmes polymers multiphases**: approche des relations matériaux-procédés-propriétés. Habilitation à diriger des recherches, Reims: Université de Reims, Champagne-Ardenne, 2002. 46p.

BASTIOLI, C. et al. Compostable films of mater-bi z grades. **Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry**, Stockholm , SUEDE. v. 32, n. 4, p. 839-842, 1995.

BASTIOLI, C. Global status of the production of biobased packaging materials. In: THE FOOD BIOPACK CONFERENCE, 2000, Copenhagen. **Proceedings...** Copenhagen: Wiley-VCH, Weinheim, ALLEMAGNE (Revue), 2000, p.2-7.

CANTO, E. L., **Plástico: Bem supérfluo ou mal necessário ?** 6. impr., São Paulo: Moderna, 1999.

CASTRO, C. S. C.; SOUZA, G. G. B.; MONTEIRO, E. E. C. Fotodegradação de polímeros clorados irradiados com a luz síncrotron-I. Emissão de gases. **Química Nova**, São Paulo – SP., v. 4, n. 3, p. 303-306, mar./abr. 2001.

CASTRO, T. M. R. **Caracterização de bandejas termoformadas de fécula de mandioca**. Botucatu-SP., 2004. 90 f. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable polymers. **Prog. Polym. Science**, Delhi-India, v. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHIERICE, G. O. **Prótese de mamona**. Disponível em: <<http://inventabrasilnet.t5.com.br/mamonapro.htm>>. Acesso em: 11 de maio de 2005a.

CHIERICE, G. O. **Prótese de mamona**. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br:2222/transform.php?>>>. Acesso em: 11 de maio de 2005b.

CORTI, A.; VALLINI, G.; PERA, A.; CIONI, F., SOLARO, R. CIELLINI, E. Bioespuma pode substituir isopor. In: **Revista Ciência Hoje**, São Paulo, v. 25, n. 146. p. 65-66. janeiro/fevereiro de 1999.

COSTA, K. C. F. **Estudo da degradação de polímeros sintéticos de importância industrial por linhagens fúngicas**. Campinas-SP: [s.n.], 2001.

CURVELO, A. A.; CARVALHO, A. J. F.; AGNELLI, J. A. M. Thermoplastic star-cellulosic fibers composites: preliminary results. **Carbohydrate polymers**, Barking, v. 45, p. 183-188, 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Campina Grande - PB. **Informações sobre o Biodiesel, em Especial Feito com o Óleo de Mamona**. Comunicado Técnico 177 - EMBRAPA, ISSN0102 - 0099, Dezembro/2003. Disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/publicacoes/2003/COMTEC177.PDF>. Acesso em: 11 de maio de 2005.

FONSECA, M.C.R. **Ensaio mecânico de tração de uma poliuretana elastomérica derivada do óleo da mamona para uso como implante tendinoso**. Ribeirão Preto, 1997. 84 f. Dissertação (Mestrado em Medicina). Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GANDOLLA, M.; FISCHER, C.; CAIA, C. Environmental impact and monitoring of sanitary landfills. In INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WASTE DISPOSAL, 2, Bahia 1997. **Proceedings....** Salvador-Bahia (BR), CONDER, 1997. p. 1-10.

GATTIN, R.; COPINET, A.; BERTRAND, C.; COUTURIER, Y. Biodegradation study of a starch and poly (lactic acid) co-extruded material in liquid, composting and inert mineral media. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Reims, FRANCE, v. 50, p. 25-31, 2002.

GATTIN, R.; COPINET, A.; BERTRAND, C.; COUTURIER, Y. Comparative biodegradation study of starch- and polylactic acid-based materials. **Journal of Polymers and the Environment**, Reims, FRANCE, v. 9, n. 1, p. 11-17, 2001.

GOPFERICH, A. Mechanisms of polymer degradation and erosion. **Biomaterials**, Houston-TEXAS, v. 17 n. 103-114, 1996.

GUILBERT, S. Potential of the protein based biomaterials for the food industry. In: FOOD BIOPACK CONFERENCE, 2000, Copenhagen. **Proceedings...** Copenhagen, Copenhagen-DANMARK, 2000. p. 81-83.

HENRIQUE, C. M. **Caracterização de filmes de fécula de mandioca para aplicação na conservação pós-colheita de hortícolas**. Botucatu-SP., 2002. 142 f. Tese (Doutorado em Horticultura) - Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

HUANG, S. J. Biodegradable Polymers. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. v. 2. Stockholm , SUEDE, 1985. p. 7-32.

IATAURO, R. A. **Avaliação energética e econômica da substituição de tubetes de plástico por tubetes biodegradáveis na produção de mudas de aroeira – *schinus terebinthifolius raddi***. Botucatu -SP, 2004. 34 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista.

IGNÁCIO, H. et al. O Uso da poliuretana derivada do óleo de mamona para preencher defeitos ósseos diafisários segmentares do rádio - Estudo experimental em coelhos. Ribeirão Preto, 1997, Dissertação (Mestrado em Ortopedia e Traumatologia) - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. **Revista Brasileira de Ortopedia**. Ribeirão Preto-SP., v. 32, n. 10, p. 815-821, outubro, 1997.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. Rio de Janeiro-RJ.: IBGE, 2000.

INTERNATIONAL STANDARD - ISO/CEN 14855, 1998. **Plastics**. Evaluation of ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions. Method by analysis of released carbon dioxide. New York, NY: Journal of Polymers and the Environment, 1998.

INTERNATIONAL STANDARD - ISO/DIS-2 17556, 2003. **Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved**. New York, NY: Journal of Polymers and the Environment, 2003.

KIM, M. N.; LEE, A. R.; YOON, J. S.; CHIN, I. J. Biodegradation of poly (3-hidroxybutirate), Sky-green and mater-bi fungi isolatade from soils. **European Polymer Journal**, Paris-France, n. 36, p. 1677-1685, 2000.

LATRASSE, A., DAMERON, P., HASSANI, M., STARON, T. Production d'un arôme fruité par. *Geotricum candidum* (staron). **Sciences des Aliments**, Bordeaux – France. v.7, p. 637-645, 1987.

LAWTER, M.; FISCHER, G. Potential of starc based packaging fot the food industry. FOOD BIOPACK CONFERENCE, 2000. Copenhagen. **Proceedings...** Copenhagen: Chemistry International, 2000. p. 8-11.

LONGIERAS, A.; COPINET, A.; BUREAU, G.; TIGHZERT, L. An inert solid medium for simulation of material biodegradation in compost and achievement of carbon balance. **Polymer Degradation and Stability**, Reims, FRANCE, v. 83, p. 187-194, 2004.

LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONIA, P. Polymères biodégradables: mise en oeuvre et propriétés de lámidon. **Coautchouses et Plastiques**, Paris, n. 780, p. 39-42, 1999.

MADIGAN. M. T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Brock Biology of Microorganis-ms**. 9. ed. New Jersey (USA): Prentice Hall Inc., 2000.

MARTELLI. S. M. **Obtenção e caracterização de filmes de queratina de penas de frango**. Disponível em: <http://150.162.90.250/teses/PEAL0038.pdf>. Acesso em: 19 de maio de 2006.

MÜLLER, R. J.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W. D. Biodegradation of Polyesters containing aromatic constituents. **Journal of Biotecnology**, n. 86: p. 87-95, 2001.

MUSTAFA, N. **Plastics waste management**: Disposal, recycling and reuse. New York (USA): Marcel Dekker Inc., 1993.

ONODERA, K. Y. et al. Degradation of Polyethylene by a Fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. **Polymer Degradation and Stability**, Reims, FRANCE, n. 72 p. 323-327, 2001.

REIS, E. **Vermiculita no Brasil**. Situação atual. CTMineral - Secretaria Técnica do Fundo Setorial Mineral. Disponível em [http://www.finep.gov.br/fundos_setoriais/ct_mineral/documentos/ct-mineral01vermiculita_no_brasil.pdf#search = 'vermiculita'](http://www.finep.gov.br/fundos_setoriais/ct_mineral/documentos/ct-mineral01vermiculita_no_brasil.pdf#search='vermiculita'). Acesso em: 06 de janeiro de 2006.

REIS, E. **Vermiculita**. Disponível em: <http://www.geologo.com.br/VERMICULITA.HTM>>. Acesso em: 06 de janeiro de 2006.

REZENDE, C. M. F. et al. Estudo experimental do poliuretano de óleo de mamona (*Ricinus communis*) como substituto parcial do tendão calcâneo comum em coelhos (*Oryctolagus cuniculus*). **Arq. Bras. Med. Vet. Zootec.** Belo Horizonte – MG, v. 53, n. 6, p. 695-700, dez. 2001.

ROSA, D. S., et al. **Avaliação da biodegradação de poli-(hidroxibutirato), poli-b-(hidroxibutirato-co-valerato) e poli-e-(caprolactona) em solo compostado**. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sciarttext&pid=S0104-14282002000400015>. Acesso em: 17 de maio de 2006.

SCHEREN, M. A. **Estudo da biodegradabilidade de material à base de fécula de mandioca em meio sólido inerte**. Marechal Candido Rondon - PR., 2005. 77 f. Tese (Mestrado em Agronomia) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation**: Principles and practical applications. New York (USA): Macmillan Publishing Co. Inc., 1981.

SEBIO, L.; CHANG, Y. K. **Desenvolvimento de plástico biodegradável à base de amido, gelatina glicerol e água pelo processo de extrusão.** Avaliação das propriedades mecânicas e de barreira. Disponível em: <<http://www.cori.rei.unicamp.br/BrasilJapao3/Trabalhos2005/Trabalhoscompletos/desenvolvimentodeplasticobiodegradavelabasedeamido.doc>>. Acesso em: 19 de abril de 2006.

SHOGREN et al., Structure and morphology of baked starch foams. **Polymer**. Peoria, IL, USA, v. 39, n. 25, 1998. p. 6649-6655.

SOTERO, A. P. Plásticos biodegradáveis trazem melhoria ambiental. In: **Jornal de Plásticos**. Agosto 2000. Disponível em: <<http://www.jorplast.com.br/jpago00/ago006.html>>. Acesso em: 19 de maio de 2006.

SOUZA, J. P; LOPES, J. C. Plásticos Degradáveis. **Revista Plástico Moderno**. São Paulo-SP, n. 230, p.15-17, março, 1993 (Secção-Ecologia).

TAUK, S. M. Biodegradação de resíduos orgânicos no solo. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 20. n 1-4, p. 299-301, março/dezembro, 1990.

THIRÉ, R. M. S. M. **Redução da hidroflicidade de filmes biodegradáveis à base de amido por meio de polimerização por plasma**> Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttextpid=S0104-14282004000100015>. Acesso em: 19 de abril de 2006.

VICENTINI, N. M. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis de fécula de mandioca para uso em pós-colheita.** Botucatu-SP, 2003. 198 f. Tese (Doutorado em Horticultura) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista.

VILPOUX, O.; AVEROUS, L. Plásticos à base de amido. In: CEREDA, M. (org) **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. v. 3. São Paulo: Fundação Cargill, 2003.

WEBER, C. J. **Foodstuffs packaging biopolymers**. Biosed packaging materials for the food industry: Status and perspectives. A European Concerted Action: Novembro, 2000. 136 Edited by Claus J Weber. The Royal Veterinary and Agricultural University Frederiksberg C, Denmark. p. ISBN 87-90504-07-0.

WITT, U. et al. **Biodegradable polymers**. Available on line at. 1997. Disponível em: <http://www.rhombos.de/shop/c/file/000152/Leseprobe_3937231269.pdf>. Acesso em 16 de Maio de 2005. (verificar a primeira letra do nome do nome)