

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO BIÓTICA DO
POLI(ÁCIDO LÁTICO), DO POLIPROPILENO E SUAS MISTURAS
PELA AÇÃO DE FUNGOS BASIDIOMICETOS

Morgana Menegotto

Caxias do Sul, 2014

Morgana Menegotto

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO BIÓTICA DO
POLI(ÁCIDO LÁTICO), DO POLIPROPILENO E SUAS MISTURAS
PELA AÇÃO DE FUNGOS BASIDIOMICETOS**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

M541a Menegotto, Morgana, 1983-
Avaliação da degradação biótica do poli(ácido lático), do polipropileno e suas misturas pela ação de fungos basidiomicetos / Morgana Menegotto. – 2014.
101 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, 2014.
Orientadora: Profa. Dra. Rosmary Nichele Brandalise ; Coorientadora: Profa. Dra. Marli Camassola.

1. Polímeros - Deterioração. 2. Basidiomicetos. 3. Química analítica qualitativa. 4. Poluição ambiental. I. Título.

CDU 2.ed.: 675.043.8

Índice para o catálogo sistemático:

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 1. Polímeros - Deterioração | 675.043.8 |
| 2. Basidiomicetos | 582.284 |
| 3. Química analítica qualitativa | 543.061 |
| 4. Poluição ambiental | 504.054 |

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730


**"AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO BIÓTICA DO POLI(ÁCIDO LÁTICO), DO POLIPROPILENO
E SUAS MISTURAS PELA AÇÃO DE FUNGOS BASIDIOMICETOS"**


— Morgana Menegotto

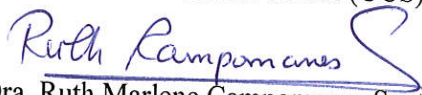
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 31 de Outubro de 2014.

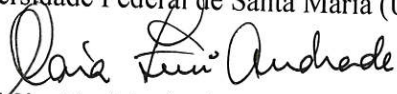
Banca Examinadora:


Dra. Rosmary Nichele Brandalise (Orientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dra. Marli Camassola (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul (UCS)


Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)


Dr. Márcio Antônio Mazutti
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)


Dra. Mára Zeni Andrade
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

AGRADECIMENTOS

Ao finalizar este projeto de mestrado, agradeço a todos, que de alguma forma fizeram parte para a realização deste trabalho.

À Universidade de Caxias do Sul pela oportunidade de realização do mestrado.

À Prefeitura Municipal de Caxias do Sul, pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus familiares, pelo apoio contínuo.

Aos professores do programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias pelos ensinamentos proporcionados durante a realização do mestrado.

As orientadoras, Rosmary Nichele Brandalise e Marli Camassola, pelos ensinamentos oportunizados durante o período de orientação do projeto.

Aos colegas de mestrado pela amizade e momentos de descontração...

Muito obrigada!

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 2. OBJETIVOS..... | 19 |
| 2.1 Objetivo geral | 19 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 19 |
| 3. REFERENCIAL TEÓRICO | 20 |
| 3.1 Misturas poliméricas | 20 |
| 3.1.1 O poli(ácido láctico) e suas misturas poliméricas | 21 |
| 3.1.2 O polipropileno e suas misturas poliméricas | 22 |
| 3.1.3 Mistura polimérica do poli(ácido láctico) com polipropileno | 23 |
| 3.2 Degradação de polímeros..... | 25 |
| 3.2.1 Degradação biológica de polímeros | 25 |
| 3.2.2 Microrganismos | 26 |
| 3.2.3 Degradação do poli(ácido láctico) e do polipropileno | 28 |
| 4. MATERIAL E MÉTODOS | 33 |
| 4.1 Materiais..... | 33 |
| 4.2 Microrganismos | 33 |
| 4.3 Métodos | 34 |
| 4.3.1 Obtenção das misturas poliméricas | 35 |
| 4.3.2 Preparo dos filmes poliméricos para teste de biodegradação | 35 |
| 4.3.3 Preparo do meio de exposição das amostras à degradação biológica em cultivo sólido | 36 |
| 4.3.4 Preparo do meio de exposição das amostras à degradação biológica em cultivo líquido..... | 37 |
| 4.3.5 Caracterização dos polímeros e das misturas poliméricas | 39 |
| 4.3.6 Caracterização das amostras expostas à degradação biológica em cultivo sólido | 41 |
| 4.3.7 Caracterização das amostras expostas à degradação biológica em cultivo líquido | 41 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 5.1 Caracterização das propriedades morfológicas dos polímeros e das misturas poliméricas | 42 |
| 5.2 Caracterização das propriedades térmicas das misturas poliméricas..... | 47 |
| 5.3 Caracterização na estrutura química dos polímeros e das misturas poliméricas | 53 |
| 5.4 Caracterização das propriedades mecânicas das misturas poliméricas..... | 58 |
| 5.5 Caracterização do processo de degradação biológica em cultivo sólido..... | 59 |

| | |
|---|-----------|
| 5.5.1 Caracterização da degradação biológica do poli(ácido lático) e polipropileno..... | 59 |
| 5.5.2 Mistura de poli(ácido lático)/agente compatibilizante/polipropileno após exposição ao fungo basidiomiceto <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 | 79 |
| 5.6 Caracterização do processo de degradação biológica em cultivo líquido do poli(ácido lático) e do polipropileno | 83 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 92 |
| REFERÊNCIAS | 94 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Codificação e composição das amostras do estudo | 34 |
| Tabela 2 – Resultados da temperatura de distorção térmica, temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e índice de cristalinidade do poli(ácido lático) (PLAv), do polipropileno (PPv) e das dez misturas poliméricas | 51 |
| Tabela 3 – Valores de <i>onset</i> , <i>endset</i> , temperatura onde a velocidade de degradação é máxima e perda de massa para cada evento do termograma para as misturas de PLA/AC/PP | 53 |
| Tabela 4 – Ângulo de contato das misturas PLA/AC/PP: A1 - (100/0/0), A2 - (75/0/25), A3 - (50/0/50), A4 - (25/0/75), A5 - (0/0/100), A6 - (100/3/0), A7 - (75/3/25), A8 - (50/3/50), A9 - (25/3/75) e A10 -(0/3/100) | 57 |
| Tabela 5 – Média da massa dos filmes de PLA antes e após 14, 28 e 75 dias de exposição aos 10 fungos basidiomicetos | 65 |
| Tabela 6 – Média da massa dos filmes de PP antes e após 14, 28 e 75 dias de exposição aos 10 fungos basidiomicetos | 66 |
| Tabela 7 – Média da massa e percentual de ganho de massa dos filmes da mistura PLA/AC/PP A7 - (75/3/25), antes e após 14, 28 e 60 dias de exposição ao fungo basidiomiceto <i>Trametes villosa</i> (Sw) Kreisel 82I.6..... | 80 |
| Tabela 8 – Média da massa dos filmes de PLA antes e após 5, 10 e 15 dias de incubação aos extratos preparados com os fungos..... | 84 |
| Tabela 9 – Quantificação do ácido lático liberado dos filmes de PLA com os fungos selecionados para determinação da degradação enzimática | 88 |
| Tabela 10 – Média da massa dos filmes de PP antes e após 5, 10 e 15 dias de incubação aos extratos sem e com o fungo <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 | 89 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 1 – Microrganismos utilizados na biodegradação polimérica..... | 26 |
| Quadro 2 – Fungos empregados no processo de degradação biológica do poli(ácido lático) e do polipropileno | 34 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura química do (a) anidrido maleico e (b) anidrido itacônico | 20 |
| Figura 2 – Estrutura química do mero do poli(ácido lático) | 21 |
| Figura 3 – Estrutura química do mero do propeno | 22 |
| Figura 4 – Reação de quebra da ligação éster por hidrólise | 28 |
| Figura 5 – Hidrólise e clivagem da ligação éster do poli(ácido lático) | 29 |
| Figura 6 – Representação da reação química da hidrólise do poli(ácido lático) | 29 |
| Figura 7 – Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H do polipropileno. As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron da ligação para os átomos em uma cisão homolítica de ligação C-H..... | 30 |
| Figura 8 – Mecanismo de cisão- β em cadeias poliméricas substituídas do carbono terciário R=CH ₃ | 31 |
| Figura 9 – Sequência do processo de produção das misturas e dos corpos de prova..... | 35 |
| Figura 10 – Sistema empregado no processo de degradação biológica em cultivo sólido de filmes de poli(ácido lático) e polipropileno: (a) meio de cultura; (b) filme polimérico e (c) inóculo do fungo..... | 36 |
| Figura 11 – Sistema empregado no processo de degradação biológica em cultivo líquido do poli(ácido lático) e do polipropileno: (a) crescimento dos fungos; (b) filtração para obtenção dos caldos enzimáticos e (c) 1-controle; 2-extrato obtido do crescimento do fungo com filme polimérico..... | 38 |
| Figura 12 – (a) Corpos de prova tipo I das misturas poliméricas obtidos para os ensaios de resistência a tração, DSC, TGA, FTIR; (b) corpos de prova das misturas poliméricas obtidos para os ensaios de HDT, MEV e hidrofília e (c) filmes poliméricos obtidos para os ensaios de degradação biológica | 42 |
| Figura 13 – Micrografias no MEV dos filmes de (a) PLA e (b) PP com ampliação original de 500 \times | 43 |
| Figura 14 – Micrografias no MEV da superfície da fratura criogênica das amostras poliméricas sem e com a presença de agente compatibilizante, com ampliação original de 3000 \times : (a) (100/0/0); (b) (100/3/0); (c) (0/0/100) e (d) (0/3/100). As proporções apresentadas nas imagens referem-se à codificação PLA/AC/PP | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 15 – Micrografias no MEV da superfície da fratura criogênica das amostras poliméricas PLA/AC/PP: (a) (75/0/25) e (b) (75/3/25), com ampliação original de 400× e (c) (75/0/25) e (d) (75/3/25), com ampliação original de 3000× | 45 |
| Figura 16 – Micrografias no MEV da superfície da fratura criogênica das amostras poliméricas PLA/AC/PP: (a) (25/0/75), (b) (25/3/75), (e) (50/0/50) e (f) (50/3/50), com ampliação original de 400× e (c) (25/0/75), (d) (25/3/75), (g) (50/0/50) e (h) (50/3/50), com ampliação original de 3000×. | 46 |
| Figura 17 – Termogramas por DSC do (a) poli(ácido lático) virgem (PLAv), polipropileno virgem (PPv) e agente compatibilizante (ACv) e (b) misturas (100/0/0) e (100/3/0) | 48 |
| Figura 18 – Termogramas por DSC das misturas: (a) (0/0/100) e (0/3/100) e (b) (75/0/25) e (75/3/25) | 49 |
| Figura 19 – Termogramas por DSC das misturas: (a) (50/0/50) e (50/3/50) e (b) (25/0/75) e (25/3/75) | 50 |
| Figura 20 – Termogramas no TGA dos polímeros e misturas com e sem compatibilizante: (a) (100/0/0), (100/3/0), (0/0/100), (0/3/100) e (0/3/0) e (b) (75/0/25), (75/3/25), (50/0/50), (50/3/50), (25/0/75) e (25/3/75)..... | 52 |
| Figura 21 – Espectros no FTIR do (a) poli(ácido lático) virgem (PLAv), polipropileno virgem (PPv) e agente compatibilizante (ACv) e (b) misturas (100/0/0) e (100/3/0) | 54 |
| Figura 22 – Espectros no FTIR das misturas: (a) (100/0/0) e (100/3/0) e (b) (75/0/25) e (75/3/25) | 55 |
| Figura 23 – Espectros no FTIR das misturas: (a) (50/0/50) e (50/3/50) e (b) (25/0/75) e (25/3/75) | 56 |
| Figura 24 – Resistência à tensão sob tração (na força máxima) no ponto de escoamento e módulo de elasticidade dos polímeros processados e das misturas PLA/AC/PP | 59 |
| Figura 25 - Imagens dos fungos basidiomicetos com crescimento de 10 dias em placa de Petri a 28°C: <i>T. villosa</i> (Sw) Kreisel 82I.6; <i>Trametes</i> sp. Fr 87I.15A; <i>Auricularia bull</i> Ex Juss 551.9B; <i>Pleurotus</i> cf. <i>pulmonarius</i> (Fr.) 40D; <i>Schizophyllum</i> cf. <i>commune</i> (Fr) 85E.16; <i>Macrolepiota</i> sp. 43I.1; <i>G. resinaceum</i> Boud. 69I.24; <i>Pycnoporus sanguineus</i> (L) Munill 14G; <i>Oudemansiella</i> cf. <i>canarii</i> (Jungh) 141.1A e <i>Lepiota</i> sp. 78I.4 | 61 |

Figura 26 – Imagens dos filmes de PLA após 14, 28 e 75 dias de incubação a 28°C aos fungos: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24 . 62

Figura 27 – Imagens dos filmes de PP após 14, 28 e 75 dias de incubação a 28°C aos fungos: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24 . 63

Figura 28 – Micrografias por MO dos filmes de PLA após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos com diferentes ampliações originais: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D ; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24 67

Figura 29 – Micrografias por MO dos filmes de PP após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos com diferentes ampliações originais: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24 68

Figura 30 – Micrografias por MEV dos filmes de PLA após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos com diferentes ampliações originais: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24 69

Figura 31 – Micrografias por MEV dos filmes de PP após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos com diferentes ampliações originais: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24 70

| | |
|---|----|
| Figura 32 – Micrografias por MEV do PLA com diferentes ampliações originais: (a) <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 após 28 dias de incubação; (b) <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 após 75 dias de incubação; (c) <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) (85E.16) após 28 dias de incubação; (d) <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) (85E.16) após 75 dias de incubação; (e) <i>Auricularia bull</i> Ex. Juss. 551.9B após 75 dias de incubação e (f) <i>Auricularia bull</i> Ex. Juss. 551.9B após 75 dias de incubação | 72 |
| Figura 33 – Micrografias por MEV do PP com diferentes ampliações originais: (a) <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 após 28 dias de incubação; (b) <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 após 75 dias de incubação; (c) <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 após 75 dias de incubação e (d) <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 após 75 dias de incubação..... | 73 |
| Figura 34 – Etapas da biodegradação de polímeros sintéticos | 74 |
| Figura 35 – Espectros no FTIR do PLA após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos basidiomicetos: (a) <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6; ((b) <i>Trametes</i> sp. 87I.15A; (c) <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) 85E.16; (d) <i>P. sanguineus</i> (l.) Munill 14G; (e) <i>Lepiota</i> sp. 78I.4 e (f) <i>Macrolepiota</i> sp. 43I.1 | 75 |
| Figura 36 – Espectros no FTIR do PLA após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos basidiomicetos: (a) <i>Auricularia bull.</i> Ex Juss 551.9B; ((b) <i>Pleurotus cf. pulmonarius</i> (Fr.) 40D; (c) <i>Oudemansiella cf. canarii</i> (Jungh) 141.1A e (d) <i>Ganoderma resinaceum</i> Boud. 69I.24 | 76 |
| Figura 37 – Espectros no FTIR do PP após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos basidiomicetos: (a) <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6; ((b) <i>Trametes</i> sp. 87I.15A; (c) <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) 85E.16; (d) <i>P. sanguineus</i> (l.) Munill 14G; (e) <i>Lepiota</i> sp. 78I.4 e (f) <i>Macrolepiota</i> sp. 43I.1 | 77 |
| Figura 38 – Espectros no FTIR do PP após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos basidiomicetos: (a) <i>Auricularia bull.</i> Ex Juss 551.9B; ((b) <i>Pleurotus cf. pulmonarius</i> (Fr.) 40D; (c) <i>Oudemansiella cf. canarii</i> (Jungh) 141.1A e (d) <i>Ganoderma resinaceum</i> Boud. 69I.24 | 78 |
| Figura 39 – Imagens do crescimento do fungo <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 sobre os filmes da mistura PLA/AC/PP (75/3/25) com: (a) 14 dias; (b) 28 dias e (c) 60 dias de incubação | 79 |
| Figura 40 – Micrografias por MO dos filmes da mistura PLA/AC/PP (75/3/25), inoculados com o fungo <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6, após: (a) 14 dias; (b) 28 dias e (c) 60 dias de incubação | 80 |

| | |
|---|----|
| Figura 41 – Micrografias por MEV dos filmes da mistura PLA/AC/PP (75/3/25) com diferentes magnitudes originais: (a, b) sem inoculação do fungo; inoculados com o fungo <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6, após: (c) 14 dias; (d) 28 dias e (e, f, g) 60 dias de incubação | 82 |
| Figura 42 – Espectros por FTIR dos filmes da mistura PLA/AC/PP (75/3/25), inoculados com o fungo <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 após 14, 28 e 60 dias de incubação..... | 83 |
| Figura 43 – Micrografias por MEV dos filmes de PLA após incubação de: (a) 5 dias sem fungo; (b) 10 dias sem fungo; (c) 15 dias sem fungo; (d) 5 dias com <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6; (e) 10 dias com <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6; (f) 15 dias com <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6; (g) 5 dias com <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) 85E.16; (h) 10 dias com <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) 85E.16; (i) 15 dias com <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) 85E.16; (j) 5 dias com <i>Auricularia bull</i> Ex. Juss. 551.9B; (k) 10 dias com <i>Auricularia bull</i> Ex. Juss. 551.9B e (l) 15 dias com <i>Auricularia bull</i> Ex. Juss. 551.9B | 85 |
| Figura 44 – Espectros por FTIR do PLA após 5, 10 e 15 dias de incubação aos extratos preparados com: (a) sem fungo; (b) <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6; (c) <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) 85E.16 e (d) <i>Auricularia bull</i> Ex. Juss. 551.9B..... | 86 |
| Figura 45 – Concentração das proteínas solúveis totais em (mg.L ⁻¹) do cultivo líquido para o PLA na presença dos extratos preparados com: sem fungo; <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6; <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) 85E.16 e <i>Auricularia bull</i> Ex. Juss. 551.9B..... | 87 |
| Figura 46 – Micrografias por MEV dos filmes de PP após incubação de: (a) 5 dias sem fungo; (b) 10 dias sem fungo; (c) 15 dias sem fungo; (d) 5 dias com <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6; (e) 10 dias com <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6; (f) 15 dias com <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6..... | 89 |
| Figura 47 – Espectros por FTIR do PP após 5, 10 e 15 dias de incubação aos extratos: (a) sem fungo e (b) com <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 | 90 |
| Figura 48 – Concentração das proteínas solúveis totais em (mg.L ⁻¹) do cultivo líquido para o polipropileno..... | 91 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AC – agente compatibilizante
- ACv – agente compatibilizante virgem (*pellet*)
- ATR – refletância total atenuada
- DSC – calorimetria exploratória diferencial
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- HDT – temperatura de distorção térmica
- HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência
- LCMAT – laboratório de caracterização de materiais
- LENB – laboratório de enzimas e biomassa
- LMIG – laboratório de microbiologia geral
- LPOL – laboratório de polímeros
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- MFA – microscopia de força atômica
- MO – microscopia ótica
- PA11 – poliamida 11
- PCL – poli-caprolactona
- PDLA – poli(D-ácido lático)
- PDLLA – poli(D-L-ácido lático)
- PHB – poli(3-hidroxi-butirato)
- pH – potencial hidrogeniônico
- phr – parte por cem de resina (ou rubber)
- PLA – poli(ácido lático)
- PLA/AC/PP – poli(ácido lático)/agente compatibilizante/polipropileno
- PLLA – poli(L-ácido lático)
- PLAv – poli(ácido lático) virgem (*pellet*)
- PP – polipropileno
- PPa – polipropileno atático
- PPi – polipropileno isotático
- PP-g-MAH – polipropileno com anidrido maléico graftizado
- PS – poliestireno
- PPv – polipropileno virgem (*pellet*)

SBS – copolímero de estireno-butadieno-estireno

SEBS-g-MAH – estireno-co-etileno-co-butileno-estireno com anidrido maléico graftizado

T_{cc} – temperatura de cristalização a frio

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA - termogravimetria

T_m – temperatura de fusão cristalina

UV – ultravioleta

X_c – índice de cristalinidade

WCA – ângulo de contato em água destilada

ΔH_f – entalpia de fusão

RESUMO

Resíduos poliméricos, quando destinados em ambientes inadequados, associados a sua resistência à degradação, podem promover poluição ambiental. Desta forma, estudos que possibilitam favorecer a degradação de alguns polímeros vêm crescendo e são considerados como alternativa para os atuais problemas de poluição ambiental. Outra alternativa que possibilita alterar características de interesse dos polímeros é por meio do desenvolvimento de misturas poliméricas, sendo que suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas para uma vasta gama de aplicações, proporcionando desempenho desejável ao produto final. Neste trabalho foi desenvolvida misturas poliméricas entre o polipropileno (PP), polímero sintético, e o poli(ácido láctico) (PLA), polímero biodegradável com e sem a presença de agente compatibilizante (AC) a base de PP modificado com anidrido maleico. O objetivo do trabalho foi avaliar as propriedades da mistura de PLA e PP sem e com a presença de agente compatibilizante, bem como a ação de 10 fungos basidiomicetos isolados dos biomas mata atlântica e pampa na degradação individualmente dos polímeros e da mistura de PLA/PP. As misturas poliméricas foram produzidas por processo de extrusão e injeção e verificadas as propriedades morfológicas, térmicas, químicas e mecânicas. Para o processo de degradação biológica em cultivo sólido *in vitro* foram produzidos filmes de PP, PLA e suas misturas, por moldagem por compressão. Os polímeros puros foram submetidos à exposição aos 10 fungos por períodos de 14, 28 e 75 dias a 28°C sendo os fungos *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr.) 85E.16 e *Auricularia bull* Ex. Juss. 551.9B os que proporcionaram indícios de degradação nos filmes de PLA e o fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 nos filmes de PP. A mistura de PLA/AC/PP (75/3/25) selecionada por apresentar maior caráter hidrofílico, foi submetida à exposição ao fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 por 14, 28 e 60 dias a 28°C. Após o período avaliado, foram verificadas as propriedades físicas (perda de massa), morfológicas (microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura) e características químicas (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier). Como resultados das propriedades das misturas, estas mostraram-se imiscíveis e as propriedades mecânicas foram inferiores as do PLA, sem alteração da estabilidade térmica e mudança da hidrofília com o aumento de PP. O PLA diminuiu sua cristalinidade após o processamento e o PP aumentou. Foram produzidos extratos em cultivo líquido do PLA com os fungos *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *A. bull* Ex. Juss. 551.9B e do PP com o fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, contudo as enzimas não foram eficientes quanto a degradação biológica nos caldos. Os fungos que apresentaram maior potencial de degradação em cultivo sólido do PLA foram o *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *A. bull* Ex. Juss 551.9B e para o PP foi o fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6; evidenciado na colonização da superfície com remoção de material após 28 e 75 dias de incubação. O fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 utilizado no processo de degradação em cultivo sólido da mistura PLA/AC/PP (75/3/25) propiciou que fosse identificado indícios de degradação nos períodos estudados.

Palavras-chave: poli(ácido láctico), polipropileno, mistura polimérica, degradação biológica, fungos basidiomicetos.

ABSTRACT

Polymeric wastes when intended improperly, associated with its resistance to degradation may promote environmental pollution. Therefore, studies involving the degradation of some polymers are considered as an alternative to current environmental pollution problems. Another alternative that allows changing the characteristics of interest of the polymers is through the development of polyblends, and their physical and chemical properties can be changed to a wide range of applications, providing desirable performance to the final product. In this work were used polypropylene (PP), synthetic polymer, and polylactic acid (PLA), biodegradable polymer with and without the presence of compatibilizer (AC) based maleic anhydride modified PP. The objective of this study was to evaluate the properties of the blend of PLA and PP with and without the presence of compatibilizer as well the action of 10 basidiomycete fungi isolated from biomes, rainforest and pampa in as individually degradation polymers and the blends of PLA/PP. Polyblends of PP and PLA with and without the presence of a compatibilizer were produced by extrusion and injection process and morphological analysis, thermal, chemical and mechanical properties. For the process of biological degradation in solid culture in vitro were produced films of PP, PLA and their blend by compression molding. The pure polymers were subjected to exposure to the ten basidiomycete fungi for a period of 14, 28 and 75 days at 28°C, being the fungi *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *Schizophyllum cf. commune* (Fr.) 85E.16 and *Auricularia bull* Ex. Juss. 551.9B those who have provided evidence of degradation in the films of PLA and the fungus *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 in the films of PP. A blend of PLA/AC/PP 75/3/25 selected due to its higher hydrophilic character, was subjected to exposure to the fungus *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 during 14, 28 and 60 days at 28°C. After the evaluation period the physical properties (weight loss), morphological (light microscopy and scanning electron microscopy) and chemical characteristics (infrared spectroscopy with Fourier transform) were observed. As a result of the properties of the blends, these proved to be immiscible, and the mechanical properties were lower than those of the PLA, without change in thermal stability and change in hydrophilicity with PP increasing. PLA decreased crystallinity after processing and PP increased. The solutions produced in liquid culture of the PLA with fungi *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 and *A. bull* Ex Juss. 551.9B and PP with the fungus *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, however, the enzymes were not as efficient biological degradation in the broth. The fungi that showed higher degradation potential in solid culture of PLA were the *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 and *A. bull* Ex. Juss 551.9B below those reported in the literature time and the PP, the fungus *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6.; it promoted surface changes with removal of material after 28 and 75 days of incubation. The fungus *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 used in the process of degradation in solid culture blend PLA/AC/PP (75/3/25), was identified that provided evidence of degradation during periods of exposure this study.

Key words: polylactic acid, polypropylene, polymer blend, biological degradation, basidiomycete fungi.

1 INTRODUÇÃO

Resíduos poliméricos, associados a sua resistência à degradação, e quando descartados de forma inadequada, podem comprometer determinados ambientes, seja pela poluição visual que causam ou pelo fato de serem de baixa densidade e flutuarem, muitas vezes impedindo o escoamento de águas pluviais em vias urbanas. Dentro de um sistema integrado de resíduos, o aterro sanitário não é a forma indicada para destino final de resíduos poliméricos. Uma alternativa para a recuperação de resíduos poliméricos seria a incineração, contudo, esta é uma tecnologia não totalmente livre de emissões de dioxinas e o percentual de reciclagem de resíduos poliméricos não é elevado o suficiente para abastecer este tipo de recuperação. Desta forma, estudos que favoreçam a degradação de alguns polímeros tornam-se uma alternativa para os atuais problemas da poluição ambiental (ACHILIAS *et al.*, 2007; LAZAREVIC *et al.*, 2010).

Uma alternativa que possibilita alterar características de interesse dos polímeros é o desenvolvimento de misturas poliméricas, onde suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas para uma vasta gama de aplicações, proporcionando desempenho desejável ao produto final.

O polipropileno (PP), polímero utilizado neste estudo, é o termoplástico de menor custo entre os *commodities*, sendo amplamente utilizado em misturas poliméricas pelas suas características químicas e mecânicas, em contrapartida, estas mesmas características tornam-o resistente à degradação biológica (AFSHARI, 2002; KHAN *et al.*, 2012). O poli(ácido láctico) (PLA), polímero biodegradável deste estudo é originário de fontes renováveis tais como o milho e a cana-de-açúcar, possuindo uma gama de aplicações, sendo amplamente utilizado em embalagens descartáveis pela indústria alimentícia, química e de cosméticos, na indústria têxtil, como fibras para vestuário e também como biomaterial (DRUMRIGHT *et al.*, 2000; YEW *et al.*, 2005; NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010).

O desenvolvimento de misturas poliméricas de PLA com PP tem como finalidade conciliar as melhores propriedades de cada um dos polímeros, buscando alterar as propriedades de degradação do PP enquanto mistura, além de promover melhorias no processamento do PLA. O PP possui característica hidrofóbica e o PLA hidrofílica podendo gerar imiscibilidade da mistura (SHUYING, 2005; FENG & SONG, 2006; LEE & WANG, 2007; KIM *et al.*, 2010). A interação entre os polímeros, bem como as

propriedades de misturas poliméricas, podem ser alteradas com a incorporação de agentes compatibilizantes muitas vezes à base de anidrido maleico (KIM *et al.*, 2010).

Vários estudos apontam a degradação de materiais poliméricos por ação de microrganismos ou suas enzimas (FUKUZAKI *et al.*, 1989; TORRES *et al.*, 1996; PRANAMUDA *et al.*, 1997; PRANAMUDA & TOKIWA, 1999; TOMITA *et al.*, 1999; ZENKIEWICZ *et al.*, 2013), no entanto, a comparação dos resultados destes trabalhos é relativamente difícil devido ao uso de diferentes condições experimentais e ambientes com microrganismos distintos. Estudar a degradação biológica da mistura polimérica de PLA com PP, principalmente considerando os diferentes mecanismos de degradação e as diferentes propriedades diante da ação de microrganismos e suas enzimas, tem despertado o interesse acadêmico nos últimos anos.

A identificação de microrganismos capazes de degradar os polímeros deste estudo, de forma isolada, que ao mesmo tempo possam degradar a mistura de PLA/PP, constitui-se o maior desafio desta proposta. Diante deste contexto, este trabalho tem como objetivo contribuir academicamente com o desenvolvimento de misturas poliméricas, onde se busca avaliar a degradação dos polímeros puros e de suas misturas na presença de fungos basidiomicetos isolados dos biomas brasileiros mata atlântica e pampa, visando identificar espécies fúngicas que possibilitem a degradação destes polímeros isoladamente e/ou em misturas, em tempos inferiores aos tempos convencionais de degradação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar as propriedades da mistura de poli(ácido láctico) e polipropileno sem e com a presença de agente compatibilizante, bem como a degradação individual e das misturas destes pela ação de fungos basidiomicetos.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência do PP em diferentes percentuais, em mistura com PLA, nas propriedades morfológicas, térmicas, químicas e mecânicas.
- Determinar a influência do agente compatibilizante nas misturas de PLA/PP, nas propriedades morfológicas, térmicas, químicas e mecânicas.
- Investigar a ação de isolados de fungos basidiomicetos sobre PLA e PP por meio da avaliação da perda de massa, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO) e pelas características químicas (FTIR).
- Identificar isolados de macrofungos com maior potencial de degradação dos polímeros puros para investigação de degradação em uma mistura de poli(ácido láctico)/agente compatibilizante/polipropileno (PLA/AC/PP), por meio da avaliação da perda de massa, MEV, MO e características químicas.
- Produzir extratos em cultivos líquidos empregando o macrofungo que apresentar maior potencial de degradação, tendo os polímeros puros PLA e PP como substrato.
- Avaliar o efeito do emprego dos caldos enzimáticos na degradação de PLA por meio da avaliação da perda de massa, MEV, FTIR, proteínas solúveis totais e determinação de ácido láctico por cromatografia líquida de alta eficiência.
- Verificar o efeito do emprego dos caldos enzimáticos na degradação de PP por meio da avaliação da perda de massa, MEV, FTIR e proteínas solúveis totais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Misturas poliméricas

Um dos conceitos mais utilizados para mistura polimérica é o que define a mesma como o resultado de uma mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles (UTRACKI, 1990; PAUL *et al.*, 1998; LIPATOV, 2002; HAN *et al.*, 2006).

Segundo Utracki (1990), quando se selecionam polímeros para o desenvolvimento de uma mistura polimérica, duas características importantes devem ser consideradas: que os polímeros sejam termodinamicamente miscíveis ou mecanicamente compatíveis. Polímeros termodinamicamente miscíveis são homogêneos em nível molecular, porém, poucas combinações de polímeros permitem a obtenção desse tipo de característica e, na sua grande maioria, os polímeros produzem misturas imiscíveis (SHANKS *et al.*, 2000).

O desenvolvimento de inúmeras pesquisas com foco na melhoria das propriedades das misturas poliméricas imiscíveis se deve às fracas interações interfaciais entre os polímeros do sistema, principalmente do ponto de vista termodinâmico. A principal estratégia é o uso de um modificador adequado que aumente a adesão e diminua a tensão interfacial presente nas misturas imiscíveis (HALIMATUDAHLIANA, 2002). O agente de compatibilização para poliolefinas pode ser obtido por reações de graftização de monômeros polares, em geral derivados de ácidos carboxílicos insaturados, tais como anidrido maleico e itacônico (PANG *et al.*, 2000). Na Figura 1 estão representadas as estruturas químicas dos agentes compatibilizantes anidridos maleico e itacônico.

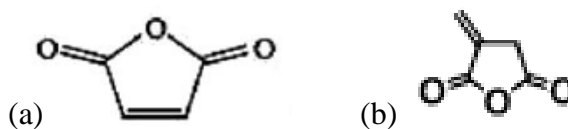


Figura 1 - Estrutura química do (a) anidrido maleico (CHOUDHARY *et al.*, 2011) e (b) anidrido itacônico (LI *et al.*, 2014).

Os agentes compatibilizantes podem ser moléculas de anidrido maleico ou itacônico que atuam na formação de bloco ou copolímero na região interfacial em misturas poliméricas imiscíveis, sendo uma questão chave para promover a compatibilização e para a melhoria da adesão interfacial e tenacidade da fratura polimérica (KONING *et al.*, 1998).

3.1.1 O poli(ácido lático) e suas misturas poliméricas

O poli(ácido lático) (PLA) tem por origem a síntese enzimática utilizando lipase, sendo que a polimerização pode se desenvolver de duas formas: polimerização por condensação ou polimerização por abertura de anel (LIM *et al.*, 2008). Polímero biodegradável, o PLA, é um poliéster linear, alifático, originário de fontes renováveis. Apresenta como temperaturas características a transição vítrea (T_g), que varia de entre 50 a 80°C, e a temperatura de fusão cristalina (T_m), entre 130 a 180°C. A aplicação do PLA em indústrias tem ampliado a fabricação de embalagens alimentícia, automotiva, química, cosmética, hospitalar e de utensílios domésticos, principalmente os descartáveis (FORTUNATI *et al.*, 2010; QIN *et al.*, 2011).

A Figura 2 ilustra a estrutura química do mero do PLA.

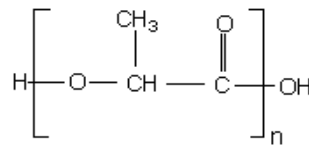


Figura 2 – Estrutura química do mero do poli(ácido lático) (YU *et al.*, 2010).

O PLA pode ser identificado pelas suas diferentes formas estereoquímicas: poli(L-ácido lático)(PLLA), poli(D-ácido lático)(PDLA) e o poli(D-L-ácido lático)(PDLLA) (LIM *et al.*, 2008), sendo o poli(D-L-ácido lático) amorfo e o poli(L-ácido lático) e poli(D-ácido lático) semicristalinos, característica esta que confere diferentes propriedades ao polímero (GUPTA *et al.*, 2007). O grau de cristalinidade do PLA pode variar de 0 a 40% e esta característica influencia no tempo de degradação deste polímero após exposição a diferentes meios (GARLOTTA, 2002).

Em um estudo conduzido por Abdelwahab *et al.*, (2012), com misturas de PLA e poli(3-hidroxiбутирато)(PHB) nas proporções de 0/100, 75/25, 25/75 e 100/0, apresentou interação entre os polímeros pela ausência de separação de fases. A estabilidade térmica da mistura não foi afetada pela cristalinidade dos polímeros, monitorado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Com relação às propriedades mecânicas, as misturas apresentaram baixos percentuais de deformação devido às características vítreas do PLA e à baixa viscosidade do PHB.

Em trabalho desenvolvido por Stoclet *et al.*, (2011), estudaram misturas de PLA e poliamida 11 (PA11) em extrusora dupla rosca sem agente compatibilizante. Foram monitoradas as propriedades térmicas, morfológicas e mecânicas, sendo que a imiscibilidade prevaleceu em todas as composições PLA/PA11 (20/80, 40/60, 60/40 e 80/20) ensaiadas, e as propriedades em geral ficaram entre os valores dos polímeros puros.

Segundo pesquisa conduzida por Patrício & Bártolo (2013), estudaram misturas de PLA com poli-caprolactona (PCL) nas proporções PCL/PLA (70/30 e 50/50), produzidas a partir da solubilização em clorofórmio, sem a adição de agente compatibilizante. Foram monitoradas as propriedades reológicas, térmicas e morfológicas sendo que a imiscibilidade prevaleceu nas misturas. As propriedades reológicas mostraram que os polímeros puros e as misturas apresentaram um comportamento viscoelástico linear, ou seja, estabilidade térmica, sendo uma característica importante para os polímeros no processo de extrusão.

3.1.2 O polipropileno e suas misturas poliméricas

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico da classe das poliolefinas que se destaca pelas suas propriedades térmicas, mecânicas e por ser considerado atóxico e de baixo custo dentro de *commodities*. Segundo Pachekoski (2001), o PP utilizado no desenvolvimento de misturas poliméricas, pode ampliar sua aplicação e ter suas propriedades térmicas e mecânicas melhoradas. Obtido por polimerização por adição com o emprego de catalisadores do tipo Ziegler-Natta (NATTA, 1957), apresenta a transição vítrea (T_g) de 4 a 8°C e a temperatura de fusão cristalina (T_m) entre 165 e 175°C (CANEVAROLO, 2006; REDDY *et al.*, 2008).

A Figura 3 ilustra a estrutura química do mero do PP.

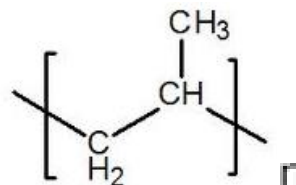


Figura 3 – Estrutura química do mero do propeno (DE PAOLI, 2009).

Pela estrutura química, o PP pode apresentar-se com diferentes formas configuracionais de taticidade e estas respondem pelas suas propriedades do PP. O grau de cristalinidade do polipropileno isotático (PPi) pode variar de 60-70%, possuindo excelentes

propriedades físico-químicas, o que lhe confere ótimas aplicações comerciais. Por outro lado, o polipropileno atático (PPa) (subproduto da polimerização comercial do PPI) é amorfo, de baixa massa molecular com aspecto pastoso (CANEVAROLO, 2006).

Segundo estudo de Oliveira *et al.*, (2013), desenvolveram misturas de PP com poliestireno (PS), em um misturador do tipo Haake, na composição de 70/30. As propriedades utilizadas para monitorar as misturas foram reológicas, térmicas, morfológicas e mecânicas. A mistura de PP e PS formou uma mistura imiscível com redução da massa molar e, como consequência, redução de suas propriedades físicas como a degradação termomecânica. Na mistura PP/PS a separação de fases produziu domínios de PS da ordem de micra, com fraca adesão à matriz, o que explica a perda de propriedades mecânicas.

No estudo de Waldman & De Paoli (2013), produziram misturas de PP com PS em um misturador do tipo Haake, com 40 rpm de rotação por 90 min a 230°C nas composições de 0/100, 85/15, 70/30, 55/45, 100/0 com o emprego de 3 phr do copolímero em bloco estireno-co-butadieno-co-estireno (SBS) purificado. Foi utilizado o estabilizador Irganox 1076 (Octadecil 3,5- di - (terc) - butil - 4 - hidroxihidrocinaato) nos ensaios de degradação termomecânica com a finalidade de comparação da eficiência do SBS. Como principal resultado destacou-se que o SBS tem efeito significativo na redução da degradação termomecânica devido à maior interação das ligações químicas dos polímeros na mistura, agindo como compatibilizante e determinando estabilidade ao processamento.

Segundo pesquisa conduzida por Omonov *et al.*, (2007), que desenvolveram misturas de PP com PS em extrusora dupla rosca, dois agentes compatibilizantes foram usados: poliestireno amino graftizado e polipropileno graftizado com anidrido maleico. As propriedades morfológicas e reológicas foram avaliadas. A morfologia das fases PP/PS mostrou incompatibilidade com o emprego do compatibilizante poliestireno amino graftizado. A utilização de 7,8% em massa do agente compatibilizante de PP-anidrido maleico causou uma redução da fase de PS, ficando parcialmente miscível.

3.1.3 Mistura polimérica do poli(ácido láctico) com polipropileno

Segundo Guerrica-Echevarria *et al.*, (2007), a mistura dos polímeros PLA com PP é imiscível pela diferença de polaridade e hidrofília dos componentes. A modificação química de um dos polímeros do sistema, introduzindo compostos reativos como agentes compatibilizantes, pode melhorar a interação entre eles.

Uma pesquisa conduzida por Kim *et al.*, (2010), desenvolveram um estudo para avaliar o efeito dos agentes compatibilizantes a base de anidrido maleico, o PP (PP-g-MAH) e o copolímero em bloco de estireno-co-etileno-co-butileno-estireno (SEBS-g-MAH) nas proporções de 1, 3, 5, 7 e 10 phr, na mistura 80/20 de PP/PLA, em uma extrusora dupla rosca. Foram avaliadas as propriedades mecânicas e morfológicas. Com o aumento do agente compatibilizante, a tensão interfacial diminuiu, sendo verificada por MEV. Quanto à resistência à tração, não houve diferenças significativas com o aumento de PP-g-MAH, mas esta propriedade diminuiu com o aumento de SEBS-g-MAH.

No estudo de Choudhary *et al.*, (2011), foram desenvolvidas misturas poliméricas de PLA/PP nas proporções 90/10, 80/20, 70/30, 50/50 e 30/70, com adição de 3% em massa de anidrido maleico. As misturas foram realizadas em um misturador de torque tipo Haake a 200°C, na rotação de 30 rpm por 7 min, sendo as propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas avaliadas. Como resultado das propriedades de resistência à tração, sem agente compatibilizante, a incorporação do PP no PLA promoveu redução na resistência à tração das misturas, atribuída à incompatibilidade dos polímeros, formação de espaços vazios e microfissuras quando as amostras foram sujeitas à deformação, verificadas por MEV. Com a adição de agente compatibilizante, as misturas mostraram valores de módulo de elasticidade superiores as do PLA virgem.

No estudo de Reddy *et al.*, (2008), foram produzidas fibras por processo de fiação de PLA/PP em extrusora de bancada, nas proporções 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 e 0/100, buscando melhorar a resistência de hidrólise, biodegradação e tingibilidade do PLA, para aplicação na indústria têxtil. Quando transformados em fibras, os dois polímeros mostraram compatibilidade parcial, verificado por MEV e microscopia de força atômica (MFA), contudo, as propriedades mecânicas foram inferiores em comparação ao PLA puro e fibras de PP. Misturando PP com PLA pelo processo de fiação, pode ser um método simples e eficaz para criar uma nova fibra com uma melhor resistência à hidrólise, sendo que esta foi monitorada a partir da imersão do material na solução de tampão fosfato com pH 7 a 50°C por vinte dias e testado quanto à tenacidade. A mistura também apresentou vantagens quanto ao custo inferior da utilização do PLA puro, melhor tingibilidade e menor degradabilidade ao sistema.

3.2 Degradação de polímeros

Mudanças físicas ou químicas nos polímeros podem ser resultados de fatores ambientais (luz, calor, umidade ou atividade biológica) e de processamento, induzindo mudanças nas propriedades dos mesmos, conduzindo à degradação (WILES & SCOTT, 2006; SHAH *et al.*, 2008).

As reações de degradação em polímeros podem ocorrer por ação abiótica ou biótica. As reações por ações abióticas envolvem vários fatores, de acordo com diferentes processos, podendo ter sua origem por ação térmica, mecânica e química (termo-oxidação, fotodegradação e foto-oxidação). Já nas reações bióticas, o processo envolve a ação de microrganismos, sendo conhecidas por degradação biológica ou biodegradação (DE PAOLI, 2009).

3.2.1 Degradação biológica de polímeros

O processo de degradação biológica, conhecido como biodegradação, é decorrente da ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas, que em determinadas condições, colonizam a superfície do material, formando biofilmes. Estes biofilmes são constituídos por microrganismos que, em contato com os polímeros, causam mudanças químicas e/ou morfológicas, segundo estabelecido pela *American Standard for Testing and Methods* (ASTM D883-12; FLEMMING, 1998).

Alguns fatores contribuem para a biodegradação do polímero, tais como a presença de ligações hidrolisáveis ou oxidáveis na cadeia, uma estereoconfiguração adequada, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliicidade e certa flexibilidade conformacional. Desta forma, os testes de biodegradabilidade são de difícil padronização por dependerem de diversos elementos (PACI & MANTIA, 1999).

O primeiro passo para iniciar o processo de biodegradação é a fixação do microrganismo à superfície do polímero, assim há a formação de um biofilme (HADAD *et al.*, 2005), sendo em seguida o polímero utilizado como nutriente pelo grupo de microrganismos ou apenas uma linhagem selecionada, convertendo-o a moléculas mais simples, sendo mineralizados e redistribuídos por meio de ciclos elementares, tais como do carbono, do nitrogênio e do enxofre (DE PAOLI, 2009; VILAPLANA *et al.*, 2010), gerando dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), componentes celulares e outros produtos, como ácidos orgânicos e antibióticos (RAGHAVAN, 1995; LEE & CHOI, 1998).

A degradação biológica de materiais poliméricos inclui diversas etapas e processos, tais como biodeterioração, despolimerização, assimilação e mineralização, onde alguns metabólitos simples e complexos podem ser secretados da célula e alcançam o meio extracelular. Os metabólitos complexos como os ácidos orgânicos, aldeídos, terpenos e antibióticos, e as moléculas simples, como o dióxido de carbono (CO₂), gás nitrogênio (N₂), amônio (NH₄), água (H₂O) e diferentes sais dos metabólitos intracelulares, são completamente oxidados e liberados no meio externo (LUCAS *et al.*, 2008).

3.2.2 Microrganismos

Os agentes responsáveis pelo processo da biodegradação são os microrganismos que, por meio da produção de enzimas, realizam a quebra das ligações poliméricas utilizando seus compostos como fonte de nutrientes e energia. Uma colônia de microrganismos pode ser composta por algas, fungos, bactérias e protozoários (GABOARDI, 2007).

Para que uma colônia de microrganismos cresça e se desenvolva usando o material polimérico como nutriente, é necessário que estes microrganismos produzam as enzimas adequadas para que ocorra a quebra de ligações químicas da cadeia principal do polímero. Uma colônia de microrganismos somente se desenvolverá se o ambiente onde estiver inserida tiver as condições adequadas de temperatura, pH, umidade e disponibilidade de oxigênio (aeróbios) (DE PAOLI, 2009).

No Quadro 1, são apresentados os principais microrganismos utilizados na biodegradação polimérica (DE PAOLI, 2009).

| Microrganismos | |
|-----------------------|--|
| Fungos | <i>Aspergillus niger</i> , <i>Aspergillus flavus</i> , <i>Chaetomicum globosum</i> , <i>Penicillium funiculosum</i> , <i>Pullularia pullulana</i> , <i>Streptomicetaceae</i> sp. |
| Bactérias | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Coryneformes bacterium</i> , <i>Bacillus</i> sp. |

Quadro 1 - Microrganismos utilizados na biodegradação polimérica (DE PAOLI, 2009).

Em estudos envolvendo a degradação biológica de PLA, alguns microrganismos são descritos na literatura: *Fusarium moniliforme* (TORRES *et al.*, 1996), *Penicillium roquefort* (PRANAMUDA *et al.*, 1997), *Amycolatopsis* sp. (PRANAMUDA & TOKIWA, 1999), *Bacillus brevis* (TOMITA *et al.*, 1999) e *Rhizopus delemer* (FUKUZAKI *et al.*, 1989).

Um estudo conduzido por Arkatkar *et al.*, (2010), com o intuito de promover a degradação *in vitro* de filmes de polipropileno pré-tratados com raios ultravioleta (UV) com quatro espécies de bactérias, sendo elas *Pseudomonas azotoformans*, *Pseudomonas stutzeri*, *Bacillus subtilis* e *Bacillus flexus*, mostrou que, após doze meses, houve perda de massa de 2,5% no polímero exposto a *B. flexus*. Apenas *B. flexus* foi capaz de degradar filmes de PP pré-tratados, mostrando um efeito sinérgico entre o pré-tratamento e a biodegradação.

Os fungos, de um modo geral, são degradadores de materiais orgânicos na natureza e possuem papel importante no desempenho da ciclagem de nutrientes. Participam ativamente nos ciclos do carbono, onde são excelentes degradadores de lignina, uma das macromoléculas mais abundantes na superfície da Terra. Também contribuem para a manutenção do ciclo de outros elementos como nitrogênio, fósforo e potássio, incorporados aos componentes insolúveis das paredes celulares (CARLILE & WATKINSON 1996; TUOMELA *et al.*, 2000).

Os fungos são mais interessantes para os processos de biorremediação do que as bactérias. Estas são utilizadas por serem mais conhecidas, devido as suas aplicações industriais. Porém, em algumas situações, o metabolismo bacteriano é limitado, seu sistema enzimático é produzido somente na presença do contaminante, fazendo com que sua eficiência na degradação torne-se baixa quando esse contaminante é insolúvel em água. Há casos em que existem níveis indesejáveis de um contaminante no ambiente, mas insuficientes para induzir a produção de enzimas bacterianas. Outros fatores de estresse ambiental, como baixos teores de nutrientes, baixos valores de pH, baixa umidade e elevadas concentrações do contaminante, restringem a aplicação de bactérias. Já os fungos, nessas condições principalmente de estresse ambiental conseguem crescer, se desenvolver e mostrar resultados positivos nos processos de biorremediação (OKADA, 2010).

A utilização de fungos basidiomicetos para a biodegradação de poluentes orgânicos vem sendo estudada (OKADA, 2010), assim como a capacidade destes fungos em degradar organoclorados têm sido o objetivo de outros trabalhos (MACHADO *et al.*, 2005).

Para a aplicação de fungos basidiomicetos em processos de biorremediação é de extrema importância o total conhecimento das características físico-químicas das enzimas ligninolíticas produzidas por esses fungos. Normalmente, os basidiomicetos conseguem tolerar altas concentrações de poluentes orgânicos possibilitando o uso destes microrganismos em processos de biorremediação; entretanto, a presença do poluente nas culturas fúngicas pode alterar e também interferir em processos metabólicos vitais para o fungo, ocasionando alterações na produção e na atividade das enzimas ligninolíticas (MOREIRA-NETO, 2006).

As enzimas ligninolíticas dos basidiomicetos são excretadas e atuam na oxidação dos substratos em ambientes externos às células. Essas são produzidas durante o metabolismo secundário, já que a oxidação da lignina, assim como de poluentes, não fornece energia para o fungo (HOFRICHTER, 2002).

A maioria dos fungos produz fenol-oxidases, mas há outros que produzem apenas uma classe enzimática expressa como isoenzimas (ROTHSCHILD *et al.*, 2002; WESENBERG, 2003). O complexo de enzimas consiste de lignina peroxidase (LiP), manganês peroxidase (MnP) e lacases, que podem ser definidas como fenol-oxidases. As enzimas LiP e MnP pertencem à classe das peroxidases e oxidam seus substratos pela redução de um elétron com a formação de um radical catiônico. As enzimas MnP atuam exclusivamente como fenol-oxidase em substratos fenólicos e as lacases são consideradas verdadeiras fenol-oxidases e fazem parte de um grande grupo de enzimas oxidases que complexam cobre. São produzidas por plantas superiores e por fungos, sendo secretadas pela maioria dos basidiomicetos (HIGUCHI, 1989).

3.2.3 Degradação do poli(ácido lático) e do polipropileno

A reação de hidrólise é comum em poliésteres, sendo que o mecanismo de degradação hidrolítica ocorre com a difusão da água para o interior do polímero, promovendo quebra de ligações éster, como apresentado na reação da Figura 4 (ROSA & PANTANO, 2003).

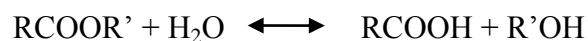


Figura 4 – Reação de quebra da ligação éster por hidrólise (ROSA & PANTANO, 2003).

O PLA reage com a água e é convertido em ácido lático, sendo este degradado por ação microbiana (LUCAS *et al.*, 2008). Na sequência, ocorre o ataque enzimático pela ação dos microrganismos, que metabolizam os fragmentos, levando à decomposição do material polimérico (VANIN *et al.*, 2004).

A degradação do PLA ocorre em duas fases, à primeira é através da penetração e difusão das moléculas de água nas regiões amorfas do material causando cisão hidrolítica das ligações ésteres das cadeias poliméricas transformando longas cadeias em cadeias menores e fragmentos solúveis. Como consequência tem-se a redução da massa molar sem diminuir as

propriedades físicas, pois ocorre na fase amorfa e a matriz polimérica continua unida devido às regiões cristalinas. Em sequência ocorre uma queda das propriedades físicas e a água inicia o processo de fragmentação do material (Figura 5) (VANIN *et al.*, 2004).

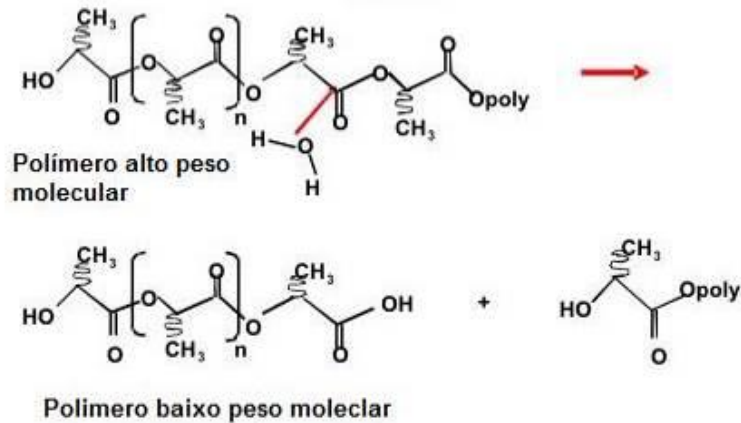


Figura 5 – Hidrólise e clivagem da ligação éster do poli(ácido lático), adaptado de Simonosky, 2014.

Na segunda fase de degradação, já com grande parte da região amorfa degradada por hidrólise, ocorre ataque enzimático pela ação dos microrganismos, que por meio da metabolização dos fragmentos gera a decomposição do polímero (VANIN *et al.*, 2004). A degradação do PLA pela hidrólise do material, seguida do ataque de microrganismos aos oligômeros de ácido lático, sendo o tempo de degradação no ambiente de seis meses a dois anos, depende das condições em que o material for submetido (FECHINE, 2010).

A degradação do PLA ocorre predominantemente por hidrólise e o produto de sua degradação é um ácido carboxílico, neste caso, o ácido lático que é transformado em ácido pirúvico e após convertido em CO_2 e H_2O pelo ciclo de Krebs, Figura 6 (BARBANTI *et al.*, 2005; FREIRE, 2010).

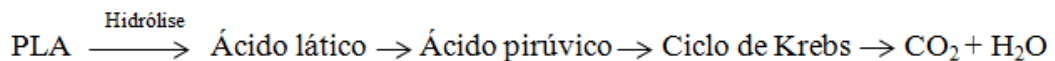


Figura 6 – Representação da reação química da hidrólise do poli(ácido lático), adaptado de Barbanti *et al.*, (2005).

Nas reações de hidrólise, os segmentos amorfos são preferencialmente atacados pelos microrganismos devido à menor interação e energia entre as moléculas, posteriormente, a fase cristalina é afetada. Quanto maior for o grau de cristalinidade, menor será a possibilidade de degradação do material (WEIR *et al.*, 2004; SOLARSKI *et al.*, 2005; DE PAOLI, 2009).

O PP é um polímero resistente à biodegradação uma vez que é hidrofóbico e sem grupo funcional ativo (ARKATKAR *et al.*, 2009). Tratamentos físicos (raios ultravioletas) e químicos (solventes) possibilitam a oxidação de superfície, podendo auxiliar na formação de grupos funcionais, diminuindo a hidrofobicidade da superfície (SUDHAKAR *et al.*, 2008). Isto pode ajudar na formação de biofilme microbiano sobre a superfície do polímero (GILAN *et al.*, 2004), sendo considerada uma estratégia eficiente na biodegradação.

A reação de degradação do PP exposto a diferentes formas de iniciação (termomecânica e fotodegradação), dentre outras, na ausência de oxigênio, ocorre por reticulação, mas preferencialmente por cisão- β (DE PAOLI, 2009). A reação de cisão- β ocorre entre um radical e um centro ativo do polímero, formando um novo polímero. Esta reação pode ser dividida em duas etapas, sendo a primeira o ataque ao polímero inicial pelo centro ativo do polímero final e a abstração de um hidrogênio, formando um polímero final com radical em um carbono interno. A etapa seguinte é a cisão da cadeia deste novo radical, formando um polímero inicial e outro final. As ligações duplas formadas pela cisão- β podem reagir com radicais, por uma reação do tipo propagação, produzindo radicais internos que podem propagar formando ramificações longas (ZABISKY *et al.*, 1992).

A presença de átomos de carbono terciários na cadeia polimérica do polipropileno implica na existência de ligações C-H com energia de ligação mais baixa do que nos átomos de carbono secundários. Esses átomos de carbono terciários vão ocorrer nos pontos onde há ramificação da cadeia ou substituintes promovendo a cisão da ligação C-H, Figura 7.

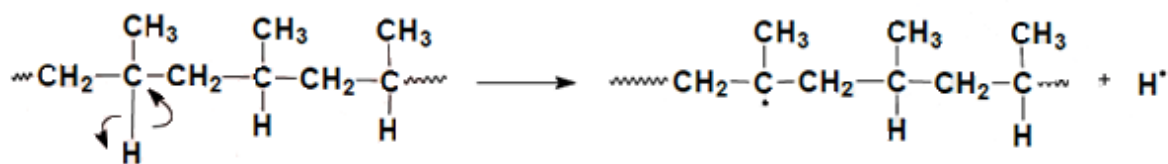


Figura 7 – Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H do polipropileno. As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron da ligação para os átomos em uma cisão homolítica de ligação C-H (DE PAOLI, 2009).

Uma vez formados os radicais livres, localizados nos carbonos terciários, pode-se ter a reação de cisão- β (Figura 8). No polipropileno, que tem um carbono terciário a cada unidade repetitiva, durante a degradação na ausência de oxigênio a cisão- β predomina e ocorre uma redução acentuada da massa molar acompanhada da formação de insaturações terminais (DE PAOLI, 2009).

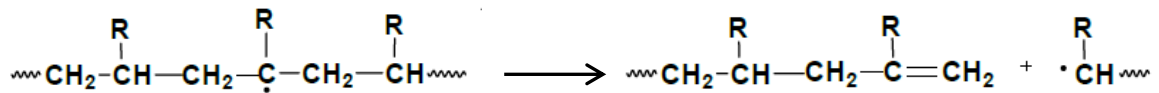


Figura 8 - Mecanismo de cisão- β em cadeias poliméricas substituídas do carbono terciário R = CH₃ (DE PAOLI, 2009).

Pseudomonas e *Aspergillus niger* foram relatados como agentes de biodegradação de PP por Cacciari *et al.*, (1993). Os autores promoveram a exposição do PP a colônias bacterianas por 175 dias e observaram que 40% de compostos de metileno foram extraídos, e este extrato foi identificado como sendo uma mistura de hidrocarbonetos entre C₁₀H₂₂ e C₃₁H₆₄.

Alariqi *et al.*, (2006) observaram em filmes de polipropileno pré-tratados com esterilização de raios gama (γ) na ordem de 10 e 25 kGy (taxa de 0,66 kGy.h⁻¹) à temperatura ambiente, uma perda de massa de 5-30% em dois meses e 40-75% no final de seis meses de exposição em processo de compostagem. A perda de massa foi maior para os filmes irradiados com 25 kGy de esterilização de raios γ . Nos testes com incubação dos mesmos filmes em cultura pura de *A. niger* em placa de Petri, observaram, por análise visual do fungo sobre os filmes em placa de Petri, crescimento fúngico maior para os filmes irradiados com 25 kGy de esterilização γ . Concluíram que no final de seis semanas o fungo utilizou o polímero como sua única fonte de carbono já que este elemento estava ausente no ágar nutriente.

O estudo de biodegradabilidade de mistura polimérica PLA/PP realizado por Reddy *et al.*, (2008) de acordo com a norma ASTM D5338-98(2003), conhecido como a taxa de biodegradação aeróbia dos materiais plásticos em compostagem controlada sob condições laboratoriais mostrou que de 70% de CO₂ liberado pela biodegradação do PLA puro, diminuiu para 56, 36 e 9% para misturas com 20, 50 e 80% de PP.

Neste estudo buscou-se avaliar a degradação dos polímeros puros, PLA e PP e suas misturas na presença de fungos basidiomicetos isolados dos biomas brasileiros mata atlântica e pampa, visando identificar espécies fúngicas capazes de degradar estes polímeros isoladamente e/ou em misturas, em tempos inferiores aos convencionais.

Diante do exposto, este estudo desenvolveu a mistura de poli(ácido láctico) e com diferentes percentuais de polipropileno sem e com a presença de polipropileno modificado com anidrido maleico como agente compatibilizante, e as propriedades das misturas bem como as características de degradação pela ação de fungos basidiomicetos foi foco do estudo.

Buscou-se indicar, entre as 10 espécies de fungos estudados, os que apresentaram maior potencial para degradar os polímeros individualmente e a mistura PLA com PP.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta etapa do trabalho estão descritos os materiais utilizados, a metodologia adotada para realização das misturas poliméricas e as técnicas e métodos adotados na caracterização dos produtos antes e após exposição aos fungos.

4.1 Materiais

O polipropileno EP 448R foi fornecido pela Braskem Química Sustentável, com índice de fluidez de 25 g.10min⁻¹ (ASTM D1238-10) e densidade 0,9 g.cm⁻³ (ASTM D792-08). O EP 448R é um copolímero heterofásico de alta fluidez.

O PLA, IngeoTM Biopolymer Grade 3251D foi obtido da NatureWorks[®] LLC, com índice de fluidez de (30-40) g.10min⁻¹, na temperatura de 190°C (ASTM D1238-10).

O agente compatibilizante Polybond[®] 3200 (1% anidrido maleico e 99% polipropileno) foi adquirido da Chemtura Ind. Química do Brasil LTDA.

Os sais e demais reagentes para a elaboração dos meios de cultivo foram: fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄) e sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄.7H₂O) obtidos da Nuclear[®]; sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄), cianato de amônio (CO(NH₂)₂) (ureia), cloreto de cálcio (CaCl₂) e ágar bacteriológico adquiridos da Vetec[®]; sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO₄.7H₂O), sulfato de ferro heptahidratado (FeSO₄.7H₂O) e sulfato de manganês hidratado (MnSO₄.H₂O) fornecido pela Synth[®]; cloreto de cobalto II hexahidratado (CoCl₂.6H₂O) obtido da Life Technologies; peptona bacteriológica e extrato de levedura adquiridos da Himedia[®]; farelo de trigo moído e serragem *Pinus* sp. moída, ambos fornecidos por comércio local.

4.2 Microrganismos

Para a realização do *screening* inicial do processo de degradação dos polímeros puros (PP e PLA) foram utilizados 10 isolados de fungos basidiomicetos descritos no Quadro 2. Estes microrganismos pertencem à coleção do Laboratório de Enzimas e Biomassa do Instituto de Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul. As linhagens são mantidas em meio composto por 2% (m/v) de serragem *Pinus* sp. moída, 1% (m/v) de farelo de trigo moído, 0,5% (m/v) de CaCO₃ e 2% (m/v) de ágar em placas de Petri. Esta etapa tem como finalidade definir as linhagens com potencial de degradação dos polímeros.

| Código | Fungo | Ambiente isolado | Local da coleta |
|---------------|--|-------------------------|---|
| 82I.6 | <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel | Madeira | Pedra do Segredo/Caçapava do Sul/RS* |
| 87I.15A | <i>Trametes</i> sp. Fr. | Madeira | Pedra do Segredo/Caçapava do Sul/RS |
| 551.9B | <i>Auricularia bull</i> Ex Juss. | Madeira | RPPN**/Santa Tereza/RS |
| 40.D | <i>Pleurotus</i> cf. <i>pulmonarius</i> (Fr.) | Madeira | P. Aldeia do Imigrante/Nova Petrópolis/RS |
| 85E.16 | <i>Schizophyllum</i> cf. <i>commune</i> (Fr.) | Madeira | Tuiuti/São Marcos/RS |
| 43I.1 | <i>Macrolepiota</i> sp. | Solo | Faxinal dos Pelúcios/S. Francisco de Paula/RS |
| 69I.24 | <i>Ganoderma resinaceum</i> Boud. | Madeira | RPPN*/Santa Tereza/RS |
| 14G | <i>Pycnoporus sanguineus</i> (L.) <i>Munill</i> | Madeira | Fazenda dos Novilhos/S. F. de Paula/RS |
| 141.1A | <i>Oudemansiella</i> cf. <i>canarii</i> (Jungh) | Madeira | Jardim Botânico/Caxias do Sul/RS |
| 78I.4 | <i>Lepiota</i> sp. | Solo | Pedra do Segredo/Caçapava do Sul/RS |

*Rio Grande do Sul, **Reservas Particulares do Patrimônio Natural.

Quadro 2 - Fungos empregados no processo de degradação biológica do poli(ácido láctico) e do polipropileno.

4.3 Métodos

Foram produzidas 10 misturas poliméricas neste estudo, sendo que a codificação e composição são descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Codificação e composição das amostras do estudo.

| Codificação PLA/AC/PP (phr*) | Composição das Amostras |
|---|--|
| (100/0/0) | 100 partes de PLA sem agente compatibilizante |
| (75/0/25) | 75 partes de PLA + 25 partes de PP, sem agente compatibilizante |
| (50/0/50) | 50 partes de PLA + 50 partes de PP, sem agente compatibilizante |
| (25/0/75) | 25 partes de PLA + 75 partes de PP, sem agente compatibilizante |
| (0/0/100) | 100 partes de PP, sem agente compatibilizante |
| (100/3/0) | 100 partes PLA + 3 partes de agente compatibilizante, sem PP |
| (75/3/25) | 75 partes de PLA + 3 partes de agente compatibilizante + 25 partes de PP |
| (50/3/50) | 50 partes de PLA + 3 partes de agente compatibilizante + 50 partes de PP |
| (25/3/75) | 25 partes de PLA + 3 partes de agente compatibilizante + 75 partes de PP |
| (0/3/100) | 100 partes PP + 3 partes de agente compatibilizante, sem PLA |

*Parte por 100 de resina

4.3.1 Obtenção das misturas poliméricas

Inicialmente os polímeros PP e PLA foram secos em estufa da marca Quimis, modelo Q-317B252 a 60°C por 12 horas, condições recomendadas na literatura (GUPTA *et al.*, 2007; VAN DEN OEVER *et al.*, 2010). As misturas poliméricas sem e com agente compatibilizante foram extrusadas em uma dupla rosca co-rotante da marca MH, modelo MH-COR-20-32, com L/D = 32, com velocidade de 150 rpm, com o perfil de temperaturas de 150, 175, 175, 175, 180, 170, 170, 170, 180 e 180°C, adaptadas do estudo de (LEE & KIM, 2012). Após a extrusão, as amostras foram picotadas em um picotador da marca SEIBT modelo RS50 com velocidade de picotagem de 6,7 Hz. Os equipamentos utilizados encontram-se no Laboratório de Polímeros – LPOL/UCS.

Os corpos de prova para análise das propriedades foram moldados em injetora da marca HIMACO, modelo LH150-80 do LPOL/UCS, com o perfil de temperaturas de 180, 175 e 165°C, adaptadas da metodologia indicada por Lee & Kim, (2012) confeccionados como preconiza a norma ASTM D790-03. Antes do processo de injeção foi realizada a secagem do material a 60°C por 12 horas (LPOL/UCS). A sequência do processo de desenvolvimento dos corpos de prova está ilustrada pela Figura 9.

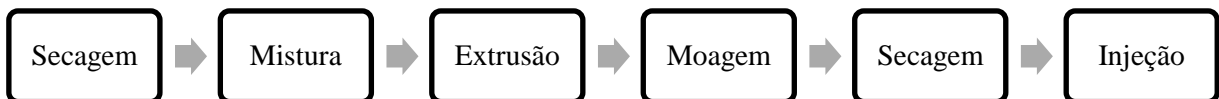


Figura 9 – Sequência do processo de produção das misturas e dos corpos de prova.

4.3.2 Preparo dos filmes poliméricos para teste de biodegradação

Filmes de PLA e PP foram produzidos por moldagem por compressão em uma prensa da marca Schulz, modelo Phs15t do LPOL/UCS, com temperaturas de 170°C para PLA, 200°C para PP e 190°C para as misturas por 5 minutos e 27,5 kgf/cm² de pressão, nas dimensões de 2 x 2 x 0,01 para comprimento x largura x espessura em (cm), respectivamente, para os ensaios e degradação biológica em cultivo sólido e de 2 x 1 x 0,01 para comprimento x largura x espessura em (cm), respectivamente, para os ensaios de degradação biológica em cultivo líquido (LPOL/UCS). A escolha das condições de preparo dos filmes foi adotada de acordo com a literatura (REDDY *et al.*, 2008).

Os filmes foram imersos em solução de etanol 70% (v.v⁻¹), por 3 minutos, e em seguida distribuídos em placas esterilizadas até a completa evaporação do etanol em estufa a 50°C por 24 horas em condições estéreis. Este procedimento foi realizado com a finalidade de promover a desinfecção do material.

4.3.3 Preparo do meio de exposição das amostras à degradação biológica em cultivo sólido

A preparação do meio para exposição das amostras foi realizado em placa de Petri empregando o meio de cultivo formulado com 2,5% (v.v⁻¹) da solução de sais minerais, 97,5% (v.v⁻¹) de água destilada e 2% (m.v⁻¹) de ágar, esterilizado a 121°C por 15 minutos. A solução de sais minerais, adaptada da composição de Mandels & Reese (1957), consiste em (g.L⁻¹): KH₂PO₄ (5,0), (NH₄)₂SO₄ (14), MgSO₄.7H₂O (6), CO(NH₂)₂ (6), CaCl₂ (6), FeSO₄.7H₂O (0,1), MnSO₄.H₂O (0,0312), ZnSO₄.7H₂O (0,028), e CoCl₂.6H₂O (0,04). Os filmes de PLA e PP foram dispostos sobre o meio de cultivo e sobre eles inoculados o micélio de cada fungo, (Figura 10). O micélio dos fungos foi crescido no meio de cultivo descrito no item 4.2, por 10 dias a 25°C. O experimento foi realizado em triplicata e incubado a 28°C por 14, 28 e 75 dias em estufa Quimis[®] modelo 0315M25. Todo o procedimento foi realizado em condições estéreis e realizado no laboratório de Enzimas e Biomassa (LENB) do Instituto de Biotecnologia da UCS.

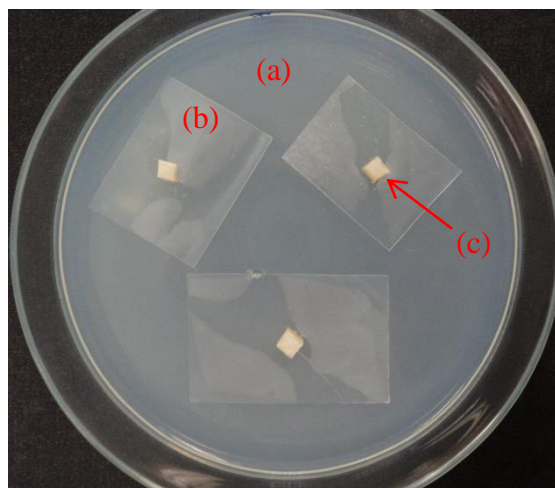


Figura 10 – Sistema empregado no processo de degradação biológica em cultivo sólido de filmes de poli(ácido lático) e polipropileno: (a) meio de cultura; (b) filme polimérico e (c) inóculo do fungo.

Esta etapa do trabalho teve duas finalidades, a primeira verificar o fungo basidiomiceto com maior potencial de degradação dos polímeros puros PLA e PP, para ser

empregado na degradação biológica em cultivo sólido, nas mesmas condições citadas anteriormente e procedimentos do item 4.3.2, na mistura PLA/AC/PP de melhor desempenho de propriedades combinadas, e a segunda finalidade é identificar os fungos com maior potencial de degradação dos polímeros puros para serem utilizados em cultivo líquido, visando produzir as enzimas para a degradação, tanto para o PLA quanto para o PP.

4.3.4 Preparo do meio de exposição das amostras à degradação biológica em cultivo líquido

O processo foi realizado em frasco Erlenmeyer para os fungos que apresentaram os resultados mais promissores de degradação em cultivo sólido. O meio de cultivo para o crescimento dos microrganismos foi formulado com 10% (v.v⁻¹) de solução de sais minerais, adaptado da composição de Mandels & Reese (1957), 1% (m.v⁻¹) do polímero, 0,2% (m.v⁻¹) de peptona e 0,1% (m.v⁻¹) de extrato de levedura.

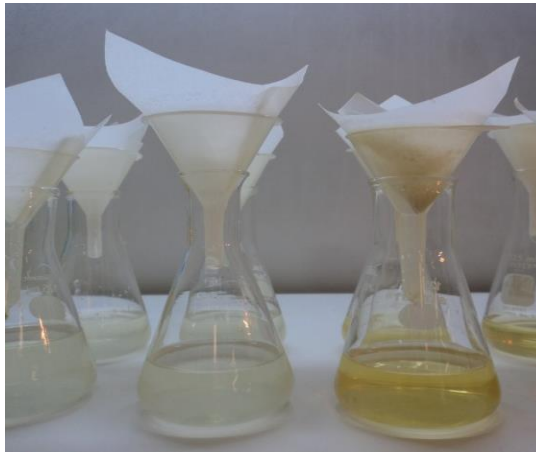
Inicialmente, os polímeros PLA e PP foram triturados em moinho criogênico, marca Ika[®] Werke, modelo A11 *basic*, e classificado à malha de 28-35 *mesh* em classificador de peneiras, marca Produtest. Para desinfecção, os polímeros triturados foram imersos em solução de etanol 70% por 3 minutos e secos em temperatura ambiente até a total evaporação do etanol. Os demais reagentes do meio de cultivo foram esterilizados a 121°C por 15 min. Foi inoculado três discos com 1 cm de diâmetro de cada fungo selecionado. O experimento foi realizado em triplicata e incubado com agitação recíproca a 28°C por 12 dias [Figura 11 (a)].

Os caldos enzimáticos produzidos foram filtrados em papel filtro [Figura 11 (b)], e filtrados novamente em membrana de polisulfona com poros de 0,45 µm. Em tubos de ensaio, foram adicionados 3 mL dos caldos enzimáticos filtrados, e adicionados filmes de PLA e PP, previamente desinfetados com etanol 70% por 3 min, com dimensões aproximadas comprimento x largura x espessura em (cm) de 2 x 1 x 0,01 [Figura 11 (c)]. Os tubos foram incubados a 28°C por 5, 10 e 15 dias. Todos os procedimentos foram realizados em condições estéreis e no LENB/UCS.

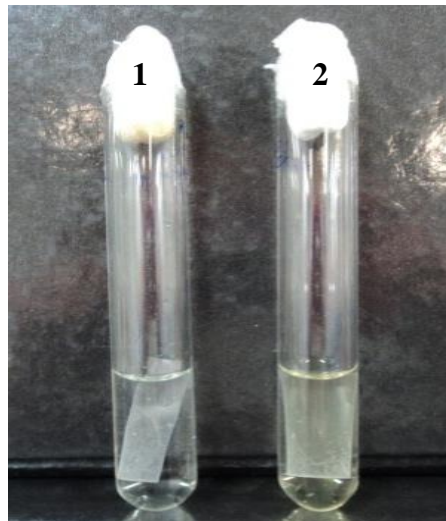
As amostras foram analisadas por MEV, FTIR e perda de massa, e os caldos enzimáticos do cultivo com PLA em HPLC.



(a) crescimento dos fungos



(b) filtração para obtenção dos caldos enzimáticos



(c) 1–controle; 2–extrato obtido do crescimento do fungo com filme polimérico

Figura 11 – Sistema empregado no processo de degradação biológica em cultivo líquido do poli(ácido láctico) e do polipropileno: (a) crescimento dos fungos; (b) filtração para obtenção dos caldos enzimáticos e (c) 1-controle; 2-extrato obtido do crescimento do fungo com filme polimérico.

4.3.5 Caracterização dos polímeros e das misturas poliméricas

Os polímeros e as misturas poliméricas foram caracterizados pelas suas propriedades morfológicas, térmicas, químicas e mecânicas antes da exposição biológica, e após, pelas suas propriedades morfológicas e químicas. A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio SHIMADZU, modelo SSX-550 Superscan, com feixe de elétrons e tensão de aceleração de 10 kV e cobertura de ouro, após fratura criogênica na seção transversal dos corpos de prova injetados (Laboratório de Caracterização de Materiais – LCMAT/UCS).

As propriedades térmicas das amostras foram avaliadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA) e pela determinação da temperatura de distorção térmica (HDT) (LPOL/UCS). A análise de DSC foi realizada em um equipamento DSC-60 SHIMADZU, segundo norma ASTM D3418-08, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com um fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2) da temperatura de 23 até 180°C , isoterma de 1 minuto e resfriamento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Para tanto, foram utilizadas 10 mg de amostra do material. Na literatura, parâmetros semelhantes foram utilizados por Reddy *et al.*, (2008) e Choudary *et al.*, (2011).

O percentual de cristalinidade das amostras (X_c) foi obtido pela Equação 1 e o cálculo ocorre no primeiro perfil de temperatura do termograma.

$$X_c = (\Delta H_{f\text{ polímero}} / \Delta H_{f\text{ polímero } 100\%}) \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo X_c o índice de cristalinidade em %, $\Delta H_{f\text{ polímero}}$ a entalpia de fusão de polímero lida no termograma, em $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ (descontada do evento exotérmico no caso do PLA) e normalizado em relação ao teor do polímero na mistura, $\Delta H_{f\text{ polímero } 100\%}$ é a entalpia de fusão teoricamente 100% cristalino, que corresponde a $93,7\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ para o PLA (CHENG *et al.*, 2009; QIN *et al.*, 2011) e $190\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ para o PP (AMASH & ZUGENMAIER, 1997). Os dados obtidos desta análise de DSC foram verificados pelo *software* TA60 e os gráficos foram plotados utilizando o *software* OriginPro 8.

A análise termogravimétrica foi realizada em um TGA da marca SHIMADZU, modelo TGA-50, com aquecimento das amostras de 23 a 810°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio (N_2) (LPOL/UCS). Na literatura parâmetros

semelhantes foram utilizados por Choudary *et al.*, (2011). Os dados obtidos foram verificados pelo *software* TA60 e os gráficos foram plotados utilizando o *software* OriginPro 8.

A estabilidade térmica das misturas foi avaliada pela determinação da temperatura de distorção térmica (HDT) em um equipamento da marca CEAST Italy, com taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e corpos de prova indicados na norma ASTM D648-07 adaptadas dimensões, comprimento, largura e espessura em (mm) 127 x 12,7 x 3,2. Todos os materiais foram submetidos a uma tensão de 1,82 MPa e esta técnica permitiu verificar a temperatura de deflexão térmica a uma profundidade de 0,25 mm com imersão em silicone a uma temperatura de 35°C (LPOL/UCS). Na literatura parâmetros semelhantes foram utilizados por Choudary *et al.*, (2011).

As mudanças químicas na estrutura dos materiais foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A espectroscopia no infravermelho foi realizada empregando a técnica de refletância total atenuada (ATR) em um equipamento THERMO SCIENTIFIC, modelo NICOLET IS10, onde cada espectro foi obtido pelo desempenho de 32 varreduras entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (LPOL/UCS). Os dados obtidos foram verificados pelo *software* Omnic e os gráficos foram plotados utilizando o *software* OriginPro 8.

De acordo com a literatura, as bandas características do PLA são de 1453 e $2995\text{-}2945\text{ cm}^{-1}$ que correspondem à ligação C-H do estiramento de grupo (CH_3), 1748 cm^{-1} relacionada à ligação C=O, 1181 cm^{-1} relacionada à ligação simétrica do grupo CO e três picos relacionados às bandas 1128 , 1082 e 1043 cm^{-1} da ligação simétrica do C-O-C (CHEN *et al.*, 2003; QIN *et al.*, 2011). O polipropileno apresenta estiramento de grupos (CH), (CH_2) e (CH_3) entre as bandas de absorção $2850\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$, deformação angular de grupos em (CH_3) em $1354\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$, estiramento de ligações C-C em 1167 cm^{-1} e deformação angular dos grupos C-H em 890 cm^{-1} (CARVALHO *et al.*, 2007).

A hidrofobia e/ou hidrofília dos polímeros e das misturas foi avaliada pela medida do ângulo de contato em água destilada na temperatura de aproximadamente 23°C (GOTOH *et al.*, 2003). A imagem da gota depositada é capturada por uma câmera digital e analisada pelo *software* SurfTens, que ajusta o perfil da gota e determina o ângulo de contato. As medidas do ângulo foram tomadas de acordo com as características de cada amostra com hidrofília e modificações químicas promovidas. O volume da gota é de $5,0\text{ }\mu\text{L}$ (Laboratório de Pesquisas Químicas em Materiais – LPQM/UCS).

As propriedades mecânicas dos polímeros puros e das misturas poliméricas, sem e com agente compatibilizante foram realizadas como preconiza a norma ASTM D638-03 para

resistência a tensão sob tração, em um equipamento da marca EMIC modelo DL 2000 com corpo de prova tipo I. Foi utilizado um extensômetro de 15 mm com velocidade de 50 mm.min⁻¹ (LPOL/UCS). Os dados obtidos foram verificados e o gráfico foi plotado utilizando o *software* OriginPro 8.

4.3.6 Caracterização das amostras expostas à degradação biológica em cultivo sólido

Os filmes de PLA e PP coletados da placa de Petri foram pesados antes e após exposição, análise visual do crescimento fúngico após ter sido capturada por uma câmera digital. A morfologia dos microrganismos e dos filmes do estudo foi avaliada por microscopia ótica da superfície, em um equipamento Zeiss com *software* *Dino-eye* (Laboratório de Microbiologia Geral – LMIG/UCS). As análises morfológicas por MEV foram realizadas após cobertura de ouro na superfície dos filmes da face exposta à degradação biológica (LCMAT/UCS). As alterações químicas dos filmes expostos aos fungos basidiomicetos foi verificada por FTIR, nas mesmas condições descritas no item 4.3.5 (LPOL/UCS).

4.3.7 Caracterização das amostras expostas à degradação biológica em cultivo líquido

Os filmes de PLA e PP coletados dos tubos de ensaio foram submetidos à medida da massa antes e após exposição, análise morfológica por MEV e as alterações químicas por FTIR. Com os caldos enzimáticos foram determinadas as proteínas solúveis totais segundo o método Bradford (Bradford, 1976) em espectrofotômetro Molecular Devices Spectra Max 190. O ácido lático para o experimento do PLA foi determinado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um equipamento da marca Shimadzu com detector de índice de refração RID-10A empregando coluna Aminex HPX-87H, a 55°C, ácido sulfúrico (H₂SO₄), 5 mM (fase móvel) e fluxo de 0,6 mL.min⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta etapa do trabalho, os resultados das propriedades das misturas poliméricas serão apresentados e discutidos, em sequência, são apresentados e discutidos os dados obtidos nos ensaios de degradação biológica dos polímeros individualmente e de mistura selecionada, considerando as características com maior potencial de aplicação no campo das embalagens.

5.1 Caracterização das propriedades morfológicas dos polímeros e das misturas poliméricas

Para a realização da caracterização das propriedades morfológicas e das caracterizações térmicas, químicas, mecânicas e de degradação, foram produzidos os corpos de prova e os filmes poliméricos, sendo apresentados na Figura 12.

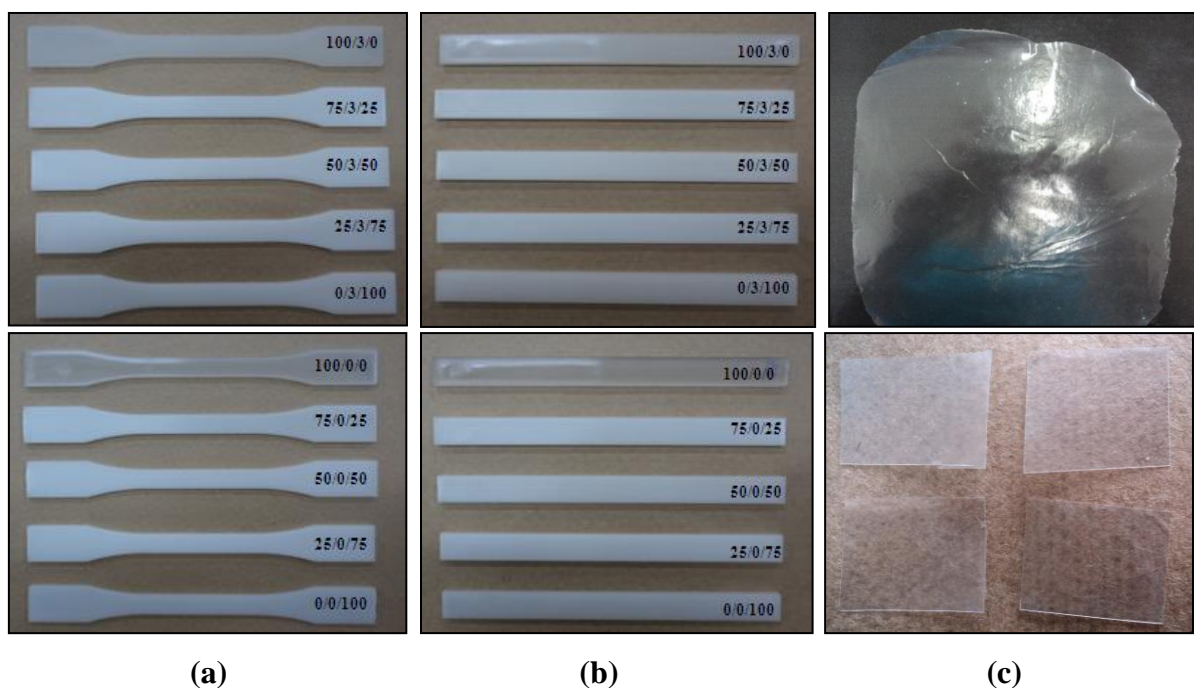


Figura 12 – (a) Corpos de prova tipo I das misturas poliméricas obtidos para os ensaios de resistência a tração, DSC, TGA, FTIR; (b) corpos de prova das misturas poliméricas obtidos para os ensaios de HDT, MEV e hidrofília e (c) filmes poliméricos obtidos para os ensaios de degradação biológica.

As micrografias de MEV dos filmes moldados por compressão de PLA e PP puros, PLA e PP puros, produzidos sem e com a presença de agente compatibilizante Polybond[®] 3200, após o processo de extrusão e injeção, são apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

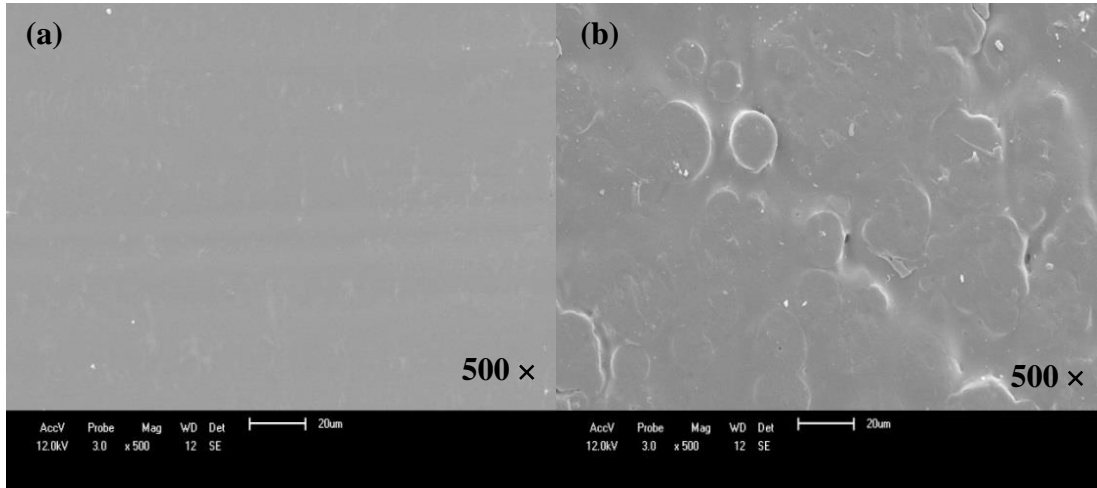


Figura 13 - Micrografias no MEV dos filmes de (a) PLA e (b) PP com ampliação original de 500×.

Na Figura 13 são observadas as superfícies dos filmes após moldagem por compressão. Os filmes obtidos apresentam-se de forma contínua e uniforme, contudo pequenas irregularidades na superfície podem ter sido originadas da moldagem por compressão dos mesmos, mais evidentes para o PP.

Na Figura 14, para o PLA e PP sem e com a presença de agente compatibilizante, após o processo de extrusão e injeção, são observados pequenos orifícios da amostra de PLA (100/0/0) na Figura 14(a) decorrente do processamento e evidência de domínios do agente compatibilizante na Figura 14(b), sendo observada variação morfológica na rugosidade do PLA. O agente compatibilizante apresenta 3 phr de anidrido maleico graftizado em PP. Os orifícios observados nas micrografias do PLA após processamento sem a presença de agente compatibilizante e do PP após processamento sem e com a presença de agente compatibilizante, respectivamente, Figura 14(a), (c) e (d), podem ser atribuídos a bolhas de ar que podem se formar no processo de extrusão das misturas e injeção dos corpos de prova. Evento semelhante foi encontrado por Oliveira *et al.*, (2013) em seus estudos envolvendo injeção de misturas de polipropileno e poliestireno.

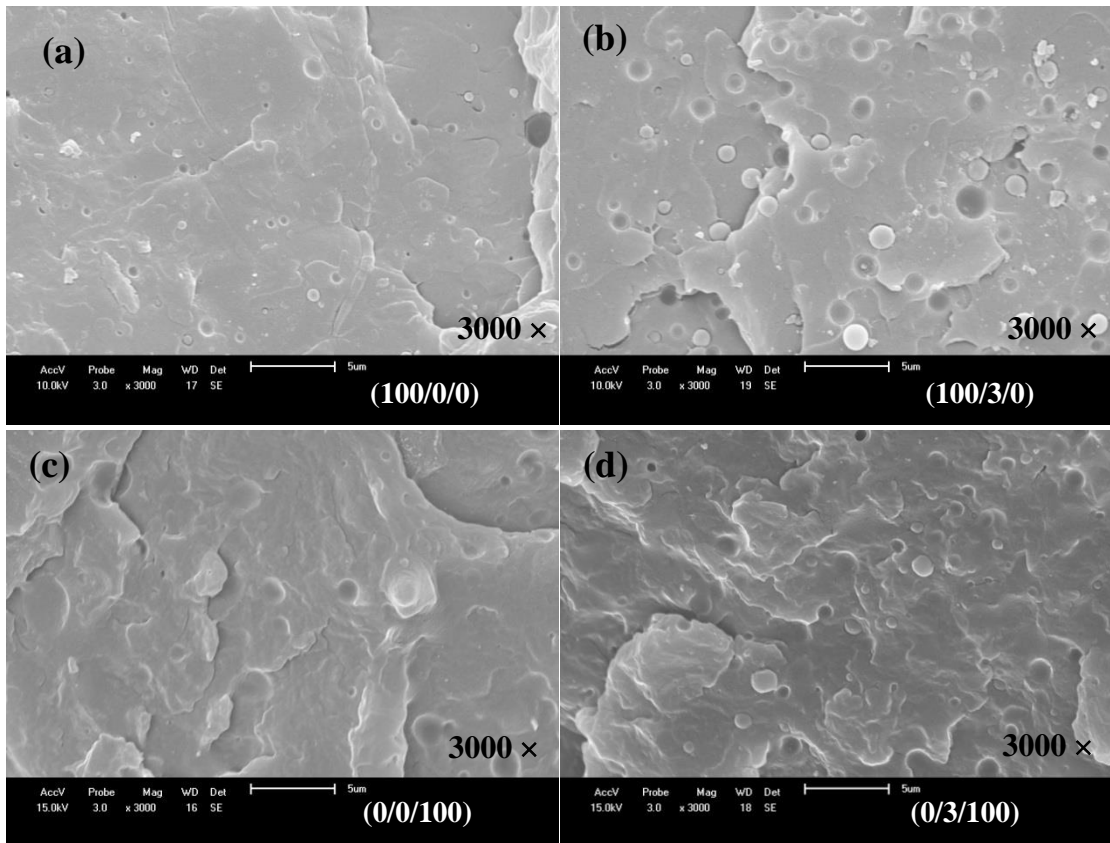


Figura 14 – Micrografias no MEV da superfície da fratura criogênica das amostras poliméricas sem e com a presença de agente compatibilizante, com ampliação original de 3000×: (a) (100/0/0); (b) (100/3/0); (c) (0/0/100) e (d) (0/3/100). As proporções apresentadas nas imagens referem-se à codificação PLA/AC/PP.

Na Figura 15 são apresentadas as micrografias no MEV das misturas (75/0/25) e (75/3/25) com magnitude original de 400× e 3000× e na Figura 16 as micrografias das misturas (50/0/50), (25/0/75), (50/3/50) e (25/3/75) com magnitudes originais de 400× e 3000×.

Constatou-se pelas micrografias avaliadas que a mistura polimérica é imiscível pela evidência de domínios de uma matriz polimérica na outra. A presença do agente compatibilizante promoveu uma pequena compatibilização e melhoria na interação entre os polímeros, visto que, pode ser observada a diminuição do espaço-interface entre os dois polímeros, para todas as micrografias, na presença do agente compatibilizante.

Para as misturas PLA/AC/PP na composição de (50/0/50), Figura 16(e, g), e (50/3/50), Figura 16(f, h), observam-se mudanças drásticas na rugosidade da superfície da fratura criogênica. Com a incorporação do agente compatibilizante na mistura, esta mostrou diminuição de espaço-interface dos polímeros.

Os espaços vazios observados nas misturas sem e com agente compatibilizante são evidências da fraca interação decorrente da fratura criogênica promovida nos corpos de prova, sendo a segunda fase removida preferencialmente da matriz polimérica na fratura, ou seja, a separação de fases devido à imiscibilidade do PP na mistura, observados nas Figuras 15 e 16. Na literatura, a imiscibilidade entre o PLA e o PP foi destacada em estudos de Reddy *et al.*, (2008); Kim *et al.*, (2010) e Choudhary *et al.*, (2011). Nestes estudos, a imiscibilidade não foi atribuída somente à diferença de polaridade como também a composição de 3 phr de agente compatibilizante nas misturas, sendo este constituído de 1% anidrido maleico e 99% de polipropileno.

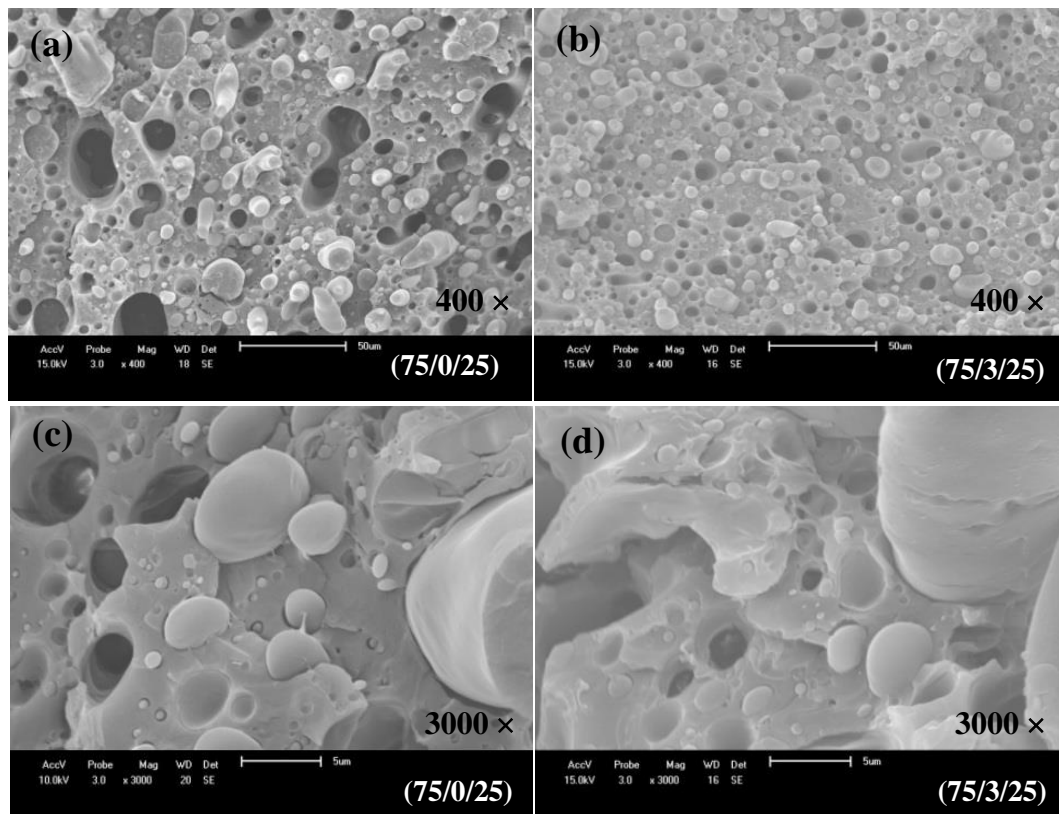


Figura 15 - Micrografias no MEV da superfície da fratura criogênica das amostras poliméricas PLA/AC/PP: (a) (75/0/25) e (b) (75/3/25), com ampliação original de 400 × e (c) (75/0/25) e (d) (75/3/25), com ampliação original de 3000×.

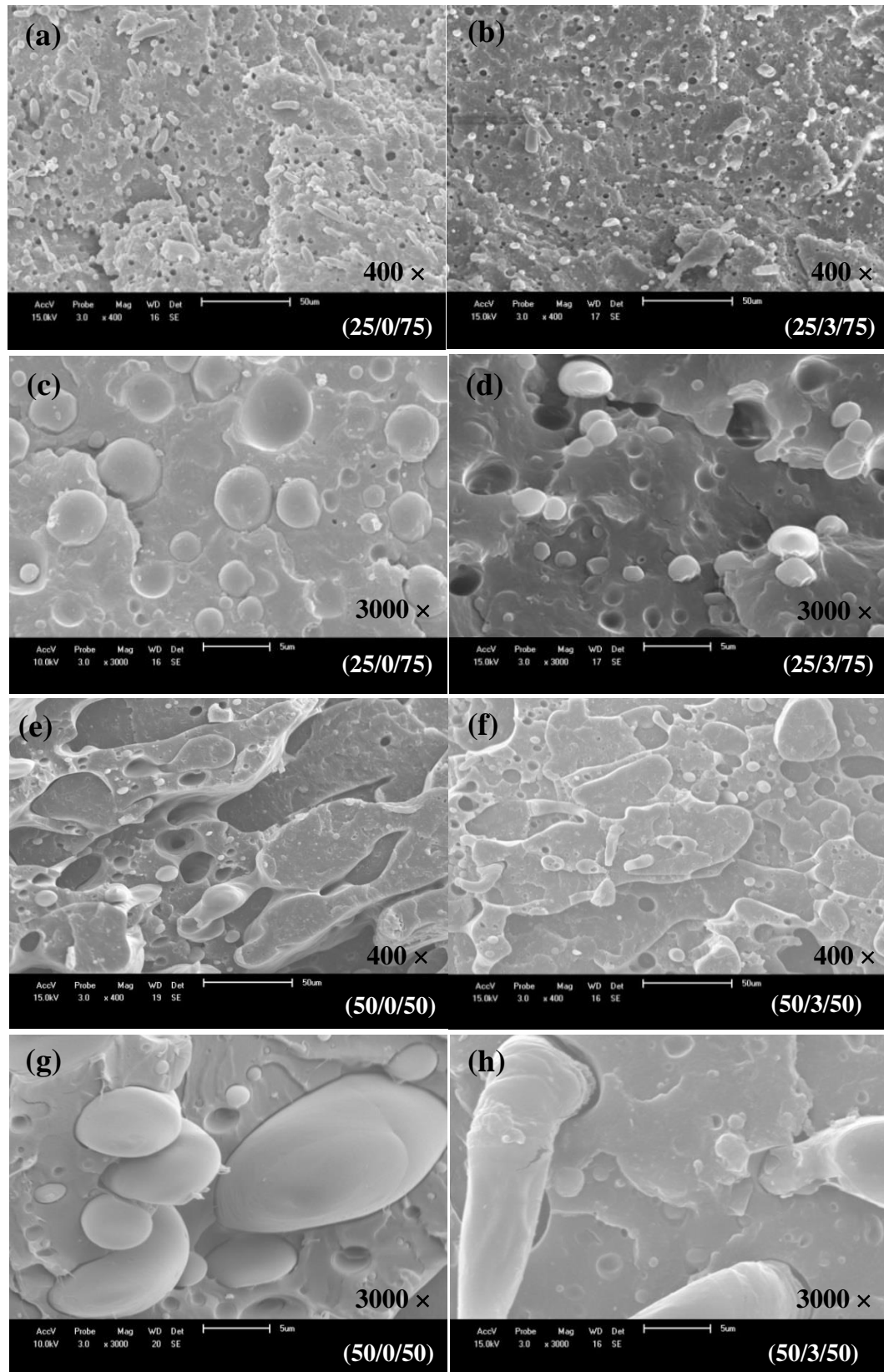


Figura 16 - Micrografias no MEV da superfície da fratura criogênica das amostras poliméricas PLA/AC/PP: (a) (25/0/75), (b) (25/3/75), (e) (50/0/50) e (f) (50/3/50), com ampliação original de 400× e (c) (25/0/75), (d) (25/3/75), (g) (50/0/50) e (h) (50/3/50), com ampliação original de 3000×.

5.2 Caracterização das propriedades térmicas das misturas poliméricas

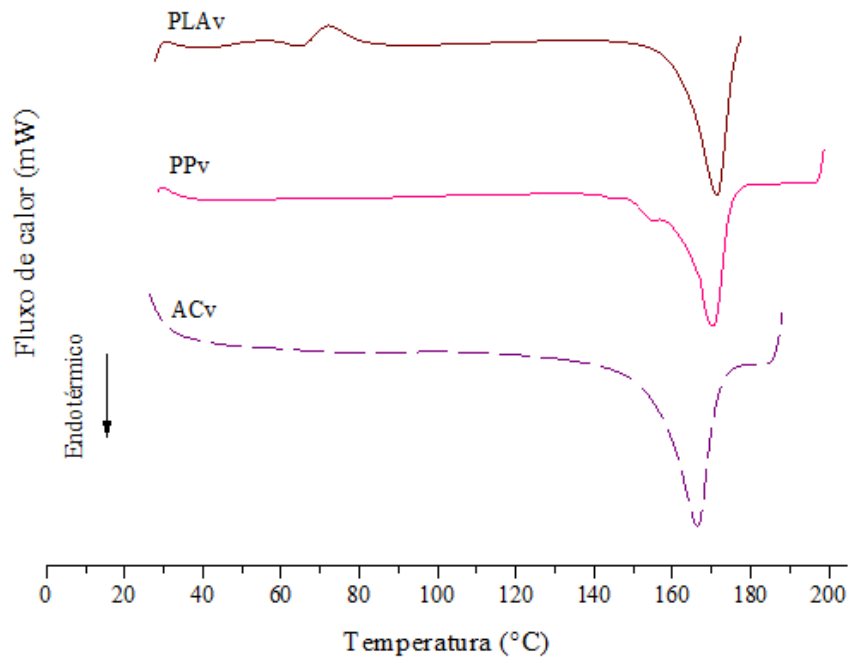
As propriedades térmicas das misturas são apresentadas nas Figuras 17 a 19. Essas apresentam os termogramas de DSC das amostras do PLA virgem, PP virgem, do agente compatibilizante e das misturas poliméricas (100/0/0) e (100/3/0) na Figura 17, das misturas (0/0/100), (0/3/100), (75/0/25) e (75/3/25) na Figura 18, e das misturas (50/0/50), (50/3/50), (25/0/75) e (25/3/75) na Figura 19.

O PLA virgem, Figura 17(a), apresentou uma T_g em 62,6°C e uma T_m em 171,4°C, o que está de acordo com estudos de Fortunati *et al.*, (2010) e Qin *et al.*, (2011). O PP virgem, Figura 17(a), apresentou uma T_g em 4°C (teórico) e uma T_m em 170,5°C, de acordo com Canevarolo (2006) e Reddy *et al.*, (2008). Observa-se, no espectro do PP, um pequeno pico ao lado do pico de fusão, atribuído à composição do material sendo um copolímero heterofásico. O agente compatibilizante utilizado neste estudo, Figura 17(a), apresentou uma T_m em 167°C, valor inferior das temperaturas de fusão do PP virgem e PLA virgem.

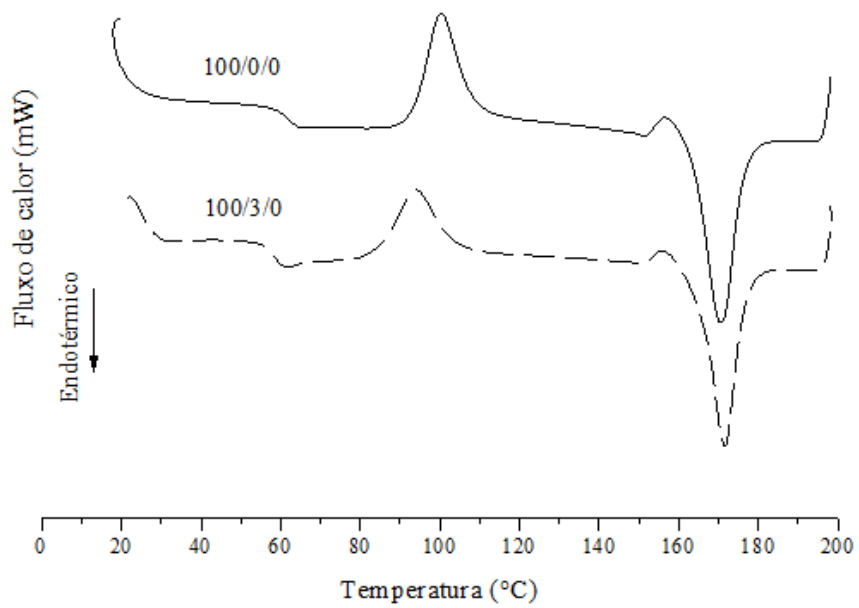
A amostra (100/0/0), Figura 17(b), apresentou um deslocamento da T_m para valores inferiores quando comparado ao PLA virgem, atribuído ao efeito do processamento do material (aquecimento + cisalhamento). O mesmo foi observado para a amostra (100/3/0), Figura 17(b).

Como as temperaturas de fusão de ambos os polímeros apresentam-se em intervalo semelhante, Figuras 17(b) e 18(a), observou-se um alargamento no pico de fusão com o aumento do PP nas misturas e em temperatura compatível com a evidenciada para o PLA após processamento e próxima à fusão do PP.

Um evento exotérmico foi observado nas amostras com elevados teores de PLA, (100/0/0) e (100/3/0), Figura 17(b), (75/0/25), Figura 18(b), (50/0/50) e (50/3/50), Figura 19(a). Este evento do PLA é atribuído a uma taxa de cristalização a frio, chamada T_{cc}, onde o polímero ganha calor sem mudar de fase, atingindo o seu limite de energia, durante a sua T_g. Com o aumento de temperatura, essa energia é liberada, ocorrendo uma reorganização em sua estrutura até o momento que ocorre um pico endotérmico, causado pela mudança de fase (fusão) do polímero (QIN *et al.*, 2011).

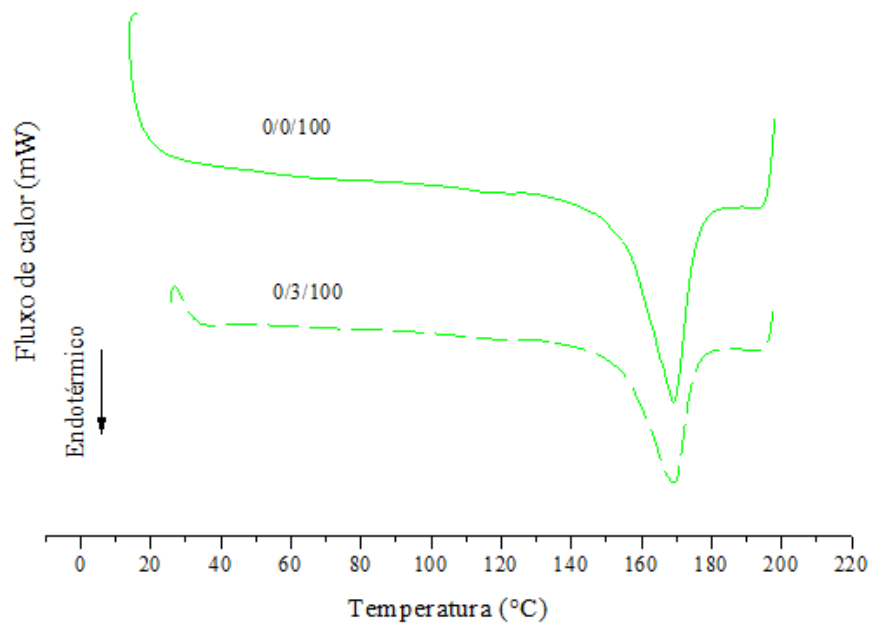


(a)

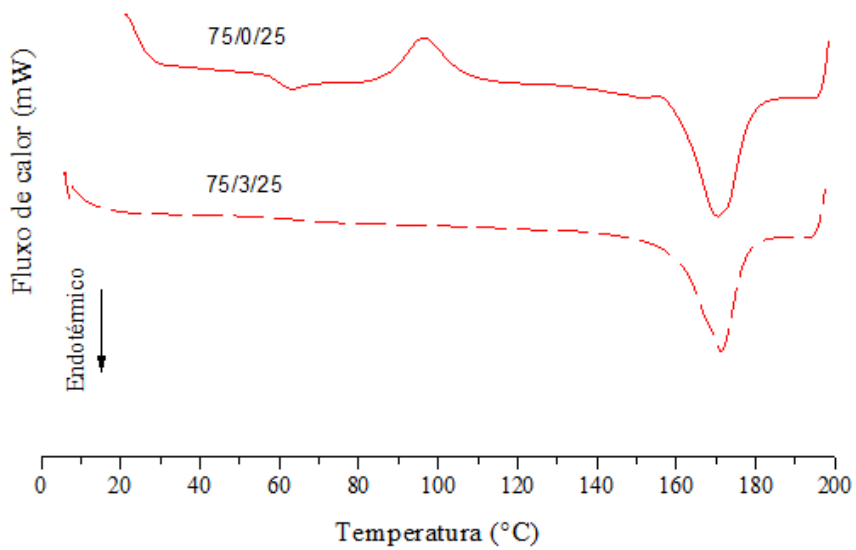


(b)

Figura 17 – Termogramas por DSC do (a) poli(ácido lático) virgem (PLAv), polipropileno virgem (PPv) e agente compatibilizante (ACv) e (b) misturas (100/0/0) e (100/3/0).



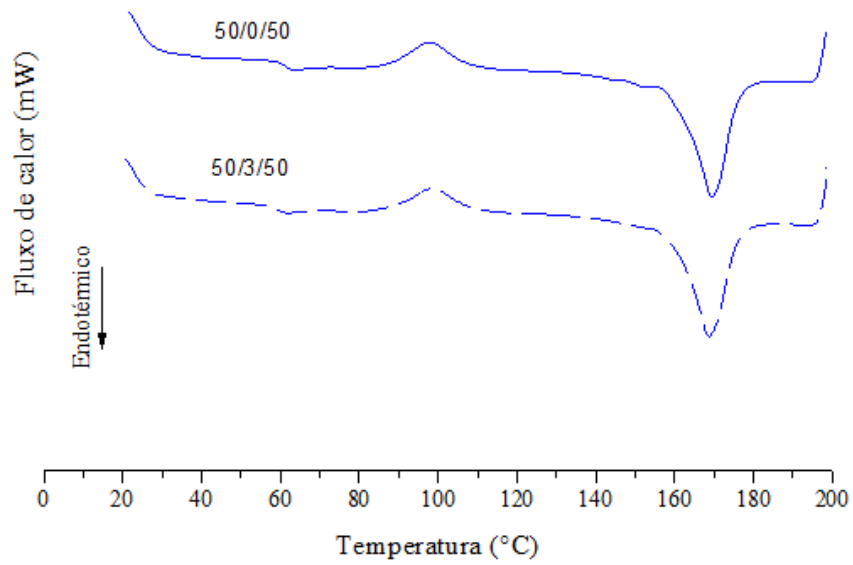
(a)



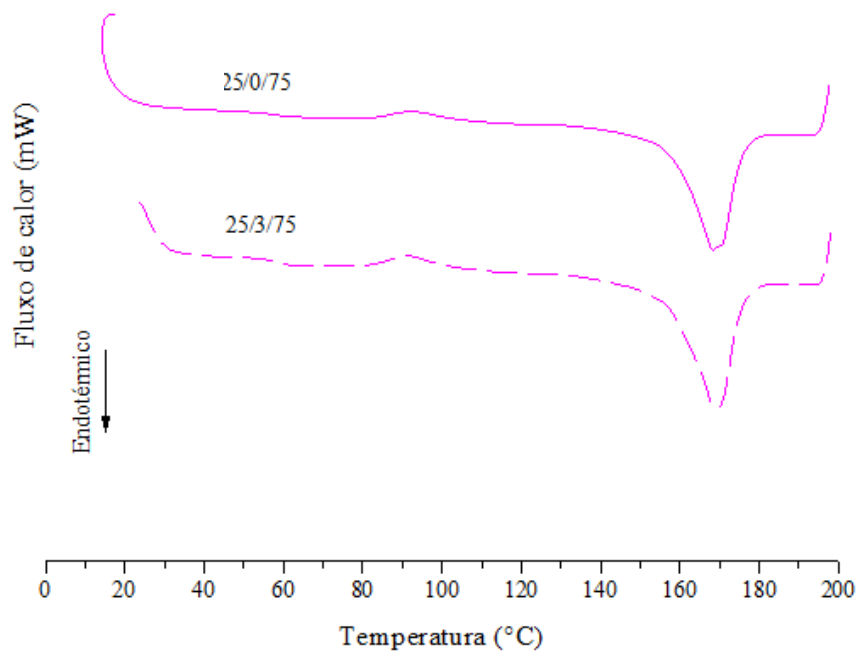
(b)

Figura 18 – Termogramas por DSC das misturas: (a) (0/0/100) e (0/3/100) e (b) (75/0/25) e (75/3/25).

Na Figura 18(b) para a amostra (75/3/25) não foi evidenciado o evento exotérmico do PLA, para esta combinação, credita-se ao agente compatibilizante a diminuição da energia durante a sua T_g , não evidenciando-se a liberação desta energia na T_{cc} .



(a)



(b)

Figura 19 – Termogramas por DSC das misturas: (a) (50/0/50) e (50/3/50) e (b) (25/0/75) e (25/3/75).

Os resultados da temperatura de distorção térmica (HDT), assim como os valores da T_g , T_m e índice de cristalinidade (X_c) das amostras estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da temperatura de distorção térmica, temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e índice de cristalinidade do poli(ácido láctico) (PLAv), do polipropileno (PPv) e das dez misturas poliméricas.

| Amostras | HDT (°C) | Tg (°C) | Tm (°C) | Xc (%) |
|-----------------|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| PLAv | - | 62,6 | 171,4 | 39,7 |
| PPv | - | 4,0 a 8,0* | 170,5 | 21,7 |
| (100/0/0) | 49,0 ± 0,1 | 62,0 | 170,6 | 15,6 |
| (75/0/25) | 50,6 ± 0,5 | 60,0 | 170,4 | - |
| (50/0/50) | 49,7 ± 0,3 | 61,2 | 169,4 | - |
| (25/0/75) | 50,4 ± 0,9 | - | 168,5 | - |
| (0/0/100) | 51,4 ± 0,7 | - | 169,1 | 33,4 |
| (100/3/0) | 50,5 ± 0,2 | 58,5 | 171,6 | 15,4 |
| (75/3/25) | 50,3 ± 0,3 | 60,0 | 171,3 | - |
| (50/3/50) | 50,9 ± 0,9 | 59,2 | 168,7 | - |
| (25/3/75) | 50,4 ± 0,7 | - | 169,2 | - |
| (0/3/100) | 50,0 ± 1,2 | - | 169,3 | 23,0 |

*Valor teórico.

HDT- distorção térmica, Tg- transição vítrea, Tm- temperatura de fusão e Xc - índice de cristalinidade.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 2 observa-se que a estabilidade térmica dos polímeros é semelhante, ligeiramente maior para o PP após processamento, o que não conferiu mudanças na estabilidade térmica das misturas. Os valores variaram de 49,0°C para o PLA sem agente compatibilizante a 51,4°C para o PP sem agente compatibilizante.

Com relação aos resultados da temperatura de transição vítrea (Tg), Tabela 2, observa-se que com o aumento do teor de PP, este promoveu um deslocamento para valores superiores na Tg às misturas, indicando que a mistura tem uma maior rigidez molecular. Não foi possível verificar os valores da Tg para as misturas (25/0/75), (0/0/100), (25/3/75) e (0/3/100) devido a estas misturas apresentarem alta proporção de PP. Sabe-se que a Tg teórica do PP está entre 4 e 8°C, segundo Canevarolo (2006), sendo a temperatura da análise realizada de 23 a 180°C, padronizada para todas as misturas, segundo metodologia descrita no item 4.3.5.

O evento de fusão de ambos os polímeros ocorre em um intervalo de temperaturas próximas, não possibilitando que se evidenciassem alterações na Tm ou o cálculo do índice de cristalinidade das misturas poliméricas. O índice de cristalinidade do PLA após processamento (100/0/0) apresentou uma redução no Xc de 39,7 para 15,6% (PLA virgem), sendo este comportamento atribuído a processos de degradação termomecânicos que este polímero pode sofrer, segundo Canevarolo (2006). O PP após processamento (0/0/100) apresentou um aumento na sua cristalinidade de 21,7 para 33,4%, quando comparado ao PP virgem. Este aumento pode ser associado aos radicais livres que podem se formar durante o processamento e estes podem levar a cisão- β , e com diminuição da cadeia, favorece o

processo de cristalização não influenciando de forma significativa nas transições, mas observado no HDT.

A Figura 20 apresenta os termogramas por TGA das amostras.

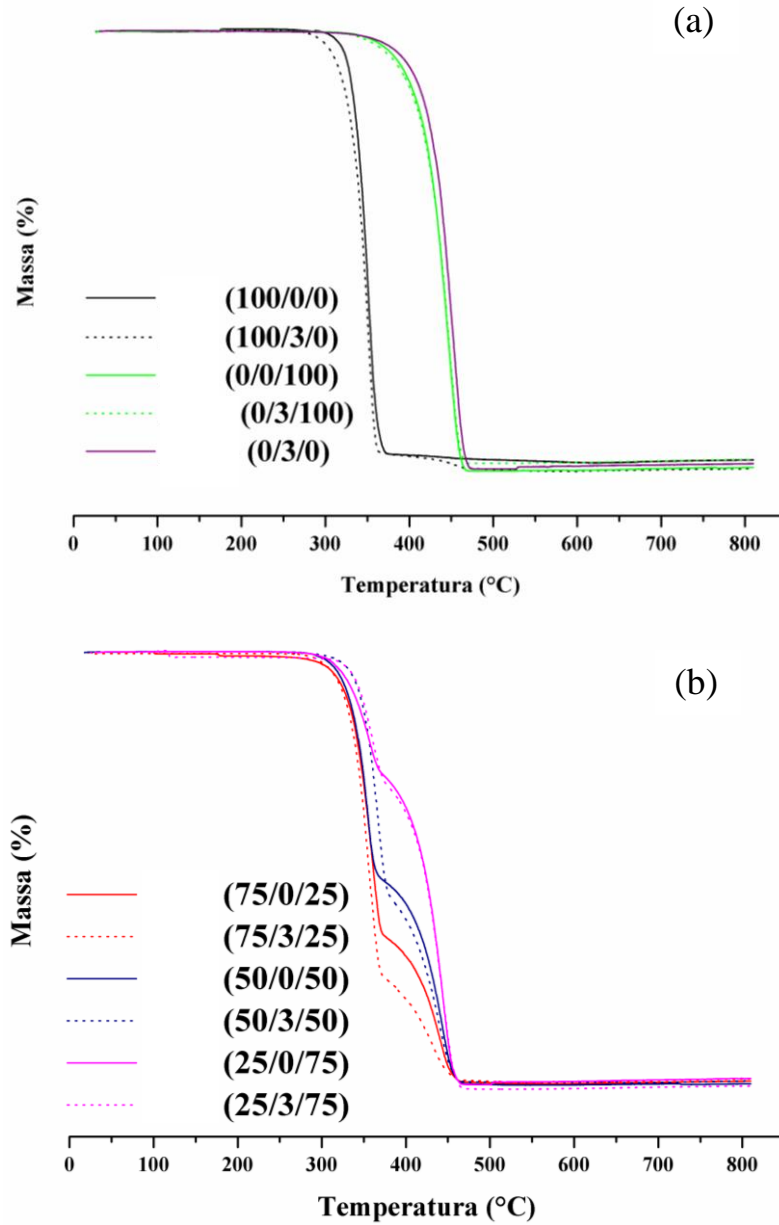


Figura 20 – Termogramas no TGA dos polímeros e misturas com e sem compatibilizante: (a) (100/0/0), (100/3/0), (0/0/100), (0/3/100) e (0/3/0) e (b) (75/0/25), (75/3/25), (50/0/50), (50/3/50), (25/0/75) e (25/3/75).

Na análise, foi constatado que o PLA após processamento, Figura 20(a), tanto com quanto sem a presença do agente compatibilizante, apresentou um único evento de perda de massa com *onset* em 341°C e *endset* em 376,8°C, pico com temperatura onde a velocidade de

degradação á máxima em 359°C e 99,4% de perda de massa, eventos que estão de acordo com a literatura em estudos de Choudhary *et al.*, (2011).

O PP após processamento, tanto com quanto sem a presença do agente compatibilizante, Figura 20(a), apresentou o mesmo comportamento com um único evento de perda de massa com *onset* em 421,2°C, *endset* em 455,6°C, pico com temperatura onde a velocidade de degradação é máxima em 438°C e 100% de perda de massa, temperaturas estas evidenciadas em estudos de Oliveira *et al.*, (2013).

O PP degrada em temperatura superior à do PLA atribuído à configuração de sua cadeia, de maior simetria ($T_g/T_m = 0,05$) que o PLA ($T_g/T_m = 0,4$) além de maior cristalinidade (33,4 e 15,4% respectivamente). Para as misturas, Figura 20(b), constatou-se a presença de dois eventos de perda de massa característicos dos polímeros da mistura e com perdas de massa compatíveis com os percentuais de cada polímero na mistura, sendo *onset* maior para as misturas com maior teor de PP. O primeiro evento foi atribuído à degradação do PLA e o segundo do PP. Os resultados dos valores de *onset*, *endset* e pico para as misturas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de *onset*, *endset*, temperatura onde a velocidade de degradação é máxima e perda de massa para cada evento do termograma para as misturas de PLA/AC/PP.

| Amostra | 1° evento | | | | 2° evento | | | |
|---------|----------------------|-----------------------|-------------------|-------------|----------------------|-----------------------|-------------------|-------------|
| | <i>Onset</i> (°C) | <i>Endset</i> (°C) | $T_{máx}$ (°C) | P.Ma (%) | <i>Onset</i> (°C) | <i>Endset</i> (°C) | $T_{máx}$ (°C) | P.Ma (%) |
| 75/0/25 | 338,9 | 368,5 | 351,5 | 63 | 371,9 | 393,2 | 425,7 | 38 |
| 50/0/50 | 336,6 | 362,0 | 347,7 | 51 | 483,1 | 455,5 | 430,6 | 50 |
| 25/0/75 | 330,0 | 365,8 | 345,8 | 28 | 435,7 | 455,4 | 433,1 | 73 |
| 75/3/25 | 335,3 | 366,5 | 350,0 | 74 | 367,0 | 389,6 | 416,7 | 27 |
| 50/3/50 | 348,7 | 374,9 | 361,0 | 56 | 486,8 | 453,7 | 429,1 | 43 |
| 25/3/75 | 342,9 | 370,4 | 354,6 | 28 | 443,4 | 457,3 | 433,5 | 73 |

$T_{máx}$ – Temperatura onde a velocidade de degradação é máxima

P.Ma – perda de massa em %

5.3 Caracterização na estrutura química dos polímeros e das misturas poliméricas

As Figuras 21 a 23 apresentam os espectros no FTIR dos polímeros e das misturas poliméricas.

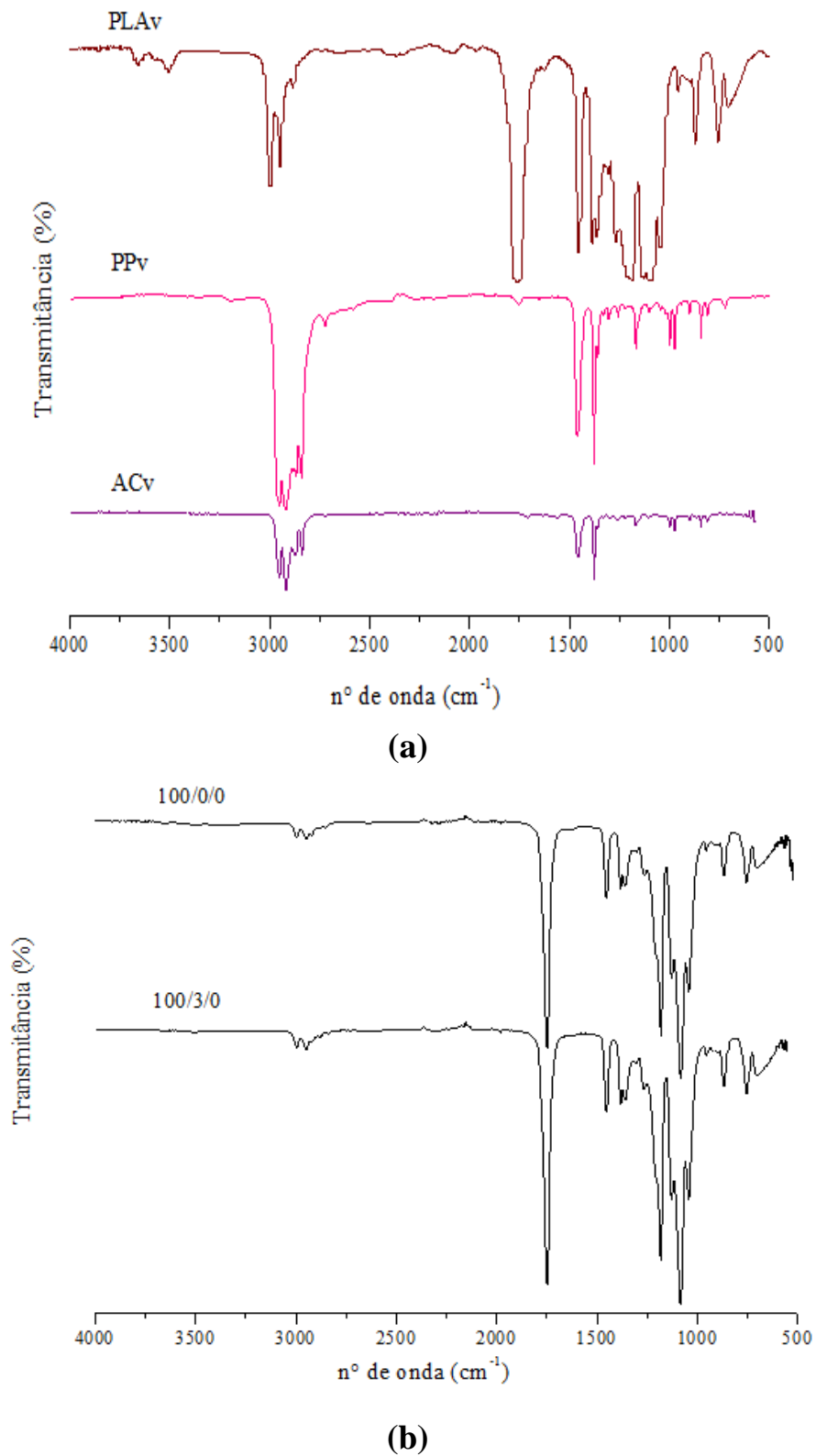
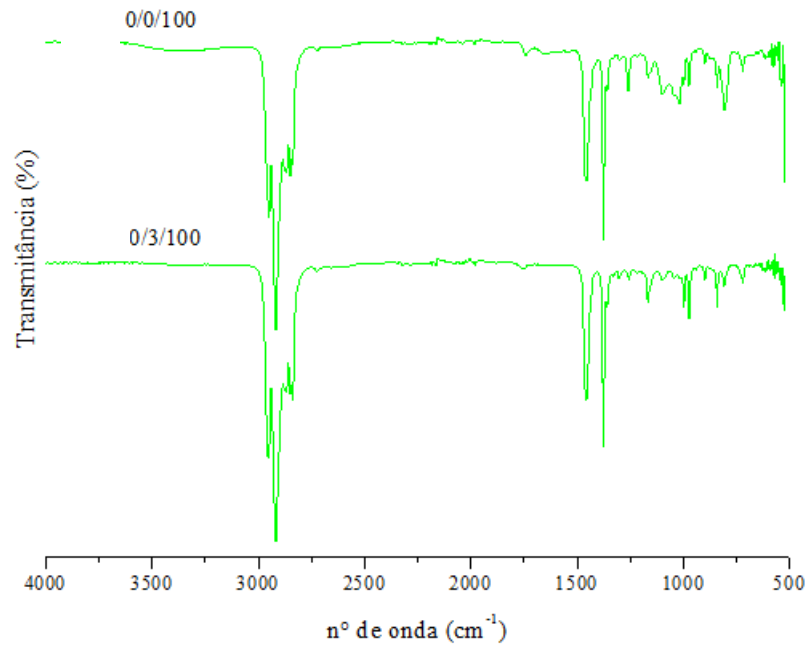
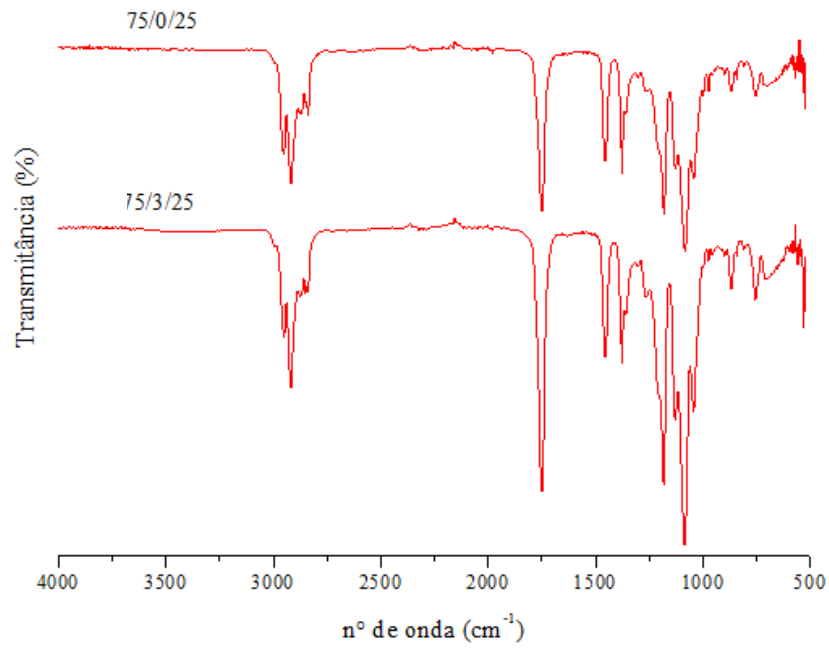


Figura 21 – Espectros no FTIR do (a) poli(ácido láctico) virgem (PLAv), polipropileno virgem (PPv) e agente compatibilizante (ACv) e (b) misturas (100/0/0) e (100/3/0).

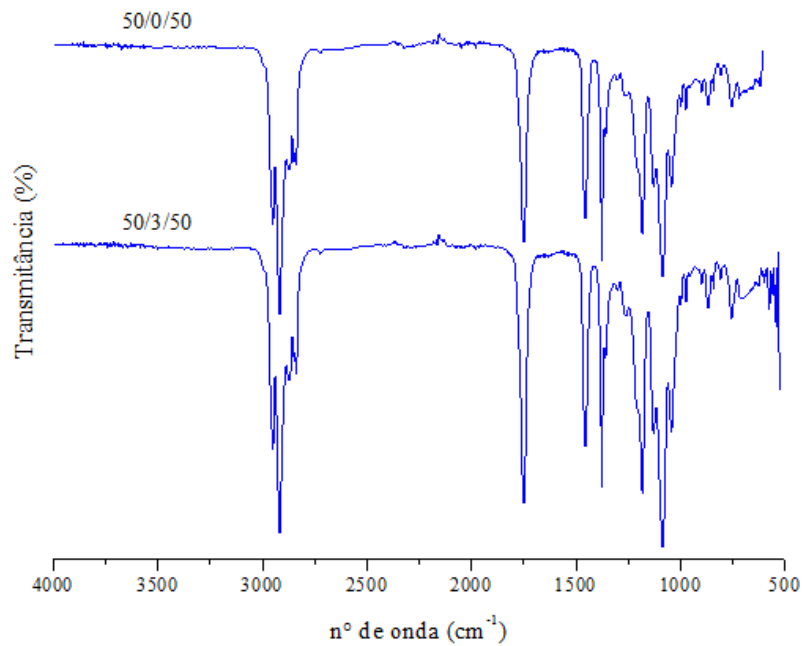


(a)

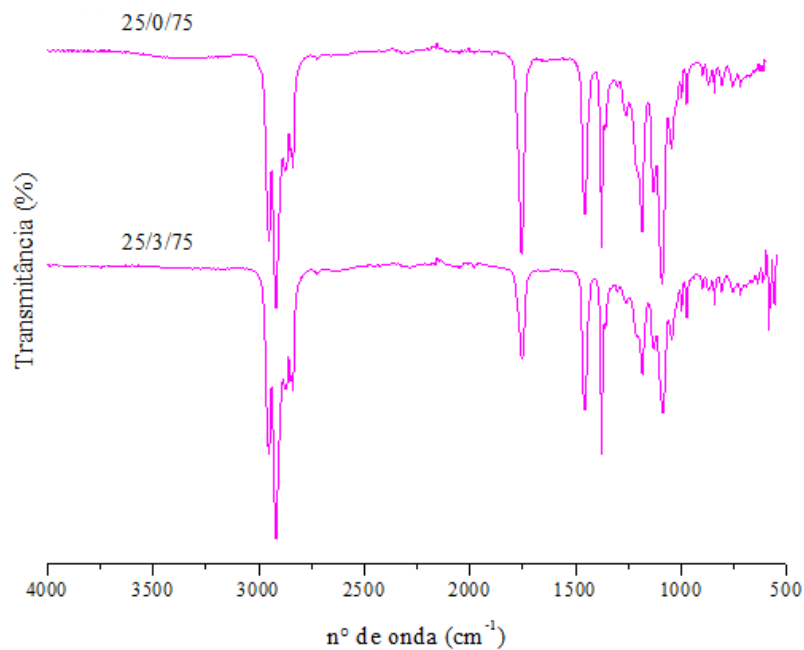


(b)

Figura 22 – Espectros no FTIR das misturas: (a) (100/0/0) e (100/3/0) e (b) (75/0/25) e (75/3/25).



(a)



(b)

Figura 23 – Espectros no FTIR das misturas: (a) (50/0/50) e (50/3/50) e (b) (25/0/75) e (25/3/75).

Como caracterização da estrutura química dos polímeros, observa-se no espectro do PLA virgem, Figura 21(a), que as bandas apresentadas estão de acordo com as da literatura (CHEN *et al.*, 2003; QIN *et al.*, 2011). Evidenciou-se uma banda de 1453 e 2995-2945 cm⁻¹ correspondente à ligação C-H do grupo (CH₃), 1748 cm⁻¹ relacionada à ligação C=O,

1181 cm^{-1} à ligação simétrica do grupo CO e três picos identificando as bandas 1128, 1082 e 1043 cm^{-1} da ligação simétrica do C-O-C. Nas misturas, Figura 21(b), 22 e 23, as bandas dos mesmos grupos estão presentes, porém diminuindo a intensidade conforme a incorporação do PP, desaparecendo totalmente as bandas de 1748 cm^{-1} , que corresponde ao grupo C=O, 1181 cm^{-1} , relacionada à ligação simétrica do grupo CO e três bandas com comprimento de 1128, 1082 e 1043 cm^{-1} da ligação simétrica do C-O-C, sendo estas características do PLA.

As bandas características do PP virgem, Figura 21(a), também se apresentaram de acordo com a literatura (CARVALHO *et al.*, 2007), com presença de grupos (CH), (CH₂) e (CH₃) entre as bandas de absorção 2850-2980 cm^{-1} , deformação angular de grupos em (CH₃) em 1354-1460 cm^{-1} , estiramento de ligações C-C em 1167 cm^{-1} e deformação angular dos grupos C-H em 890 cm^{-1} .

Para as misturas poliméricas observa-se mudança na amplitude das bandas de absorção quando comparada aos polímeros puros, não sendo evidenciadas novas bandas nos espectros, confirmando que a mistura polimérica é imiscível, conforme descrito na análise do MEV.

A característica química dos polímeros e das misturas quanto à hidrofília/hidrofobia pode ser evidenciada pelos resultados de ângulo de contato na Tabela 4.

Tabela 4 – Ângulo de contato das misturas PLA/AC/PP: (100/0/0), (75/0/25), (50/0/50), (25/0/75), (0/0/100), (100/3/0), (75/3/25), (50/3/50), (25/3/75) e (0/3/100).

| Mistura polimérica | Intervalo (min) | Ângulo de contato* (°) | Mistura polimérica | Intervalo (min) | Ângulo de contato* (°) |
|--------------------|-----------------|------------------------|--------------------|-----------------|------------------------|
| (100/0/0) | 0 | 86,5 ± 0,9 | (100/3/0) | 0 | 84,0 ± 0,4 |
| | 15 | 74,9 ± 0,4 | | 15 | 69,4 ± 0,3 |
| | 30 | 65,6 ± 0,4 | | 30 | 57,1 ± 0,6 |
| (75/0/25) | 0 | 87,5 ± 0,7 | (75/3/25) | 0 | 80,7 ± 0,9 |
| | 15 | 76,1 ± 0,3 | | 15 | 70,8 ± 0,5 |
| | 30 | 65,1 ± 0,4 | | 30 | 57,2 ± 0,4 |
| (50/0/50) | 0 | 90,4 ± 0,5 | (50/3/50) | 0 | 85,7 ± 0,3 |
| | 15 | 80,3 ± 0,2 | | 15 | 77,3 ± 0,5 |
| | 30 | 71,0 ± 0,4 | | 30 | 71,6 ± 0,4 |
| (25/0/75) | 0 | 90,4 ± 0,5 | (25/3/75) | 0 | 90,6 ± 0,9 |
| | 15 | 82,4 ± 0,3 | | 15 | 78,7 ± 0,4 |
| | 30 | 76,1 ± 0,4 | | 30 | 77,6 ± 0,5 |
| (0/0/100) | 0 | 86,8 ± 0,6 | (0/3/100) | 0 | 91,2 ± 0,5 |
| | 15 | 78,3 ± 0,4 | | 15 | 82,9 ± 0,4 |
| | 30 | 75,9 ± 0,4 | | 30 | 76,6 ± 0,4 |

*Ângulo de contato > 90° caráter hidrofóbico e < 90° caráter hidrofílico (MARTINEZ, 1998).

Na análise do ângulo de contato, quanto maior o ângulo formado pela gota de água com a superfície do filme, menor é a interação do material com a gota e vice-versa (ALMEIDA *et al.*, 2013).

Constatou-se, pelos resultados da Tabela 4, que no início (tempo 0) evidencia-se o maior ângulo de contato em todas as amostras, indicando a baixa interação da gota d'água com o material. Um líquido molha um substrato quando o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido for menor que 90° (MARTINEZ, 1998). Observa-se que as amostras com maiores percentuais de PP apresentam valores próximos a 90° , característico da hidrofobia deste polímero e que alterações neste valor, para menor, podem ser observadas pela presença de PLA nas misturas, alterando o caráter hidrofóbico para hidrofílico da mistura. O emprego do agente compatibilizante não promoveu alteração no caráter hidrofóbico das misturas. Entre as misturas, o menor ângulo de contato foi obtido para as amostras (75/0/25) e (75/3/25), sendo a mistura (75/3/25) a com maior caráter hidrofílico. O caráter hidrofílico da mistura é de interesse para os estudos de degradação biológica, pois facilita a hidratação da matriz polimérica favorecendo também o ataque por microrganismos (SHAH *et al.*, 2008).

5.4 Caracterização das propriedades mecânicas das misturas poliméricas

A Figura 24 apresenta os resultados de resistência à tensão sob tração (na força máxima) e módulo de elasticidade das misturas poliméricas desenvolvidas e dos polímeros puros, processados.

A incorporação do PP nas misturas reduziu os valores de tensão da força máxima, proporcionalmente, tanto para as misturas com e sem a presença de agente compatibilizante, levando a uma redução da resistência à tensão sob tração nas misturas resultantes.

Um aspecto a ser considerado para análise dos resultados de resistência à tração seria o fato do PP ($T_g = 4$ a 8°C) na temperatura do ensaio, estar abaixo do estado vítreo, sem mobilidade de segmentos amorfos, com comportamento frágil, enquanto o PLA ($T_g \approx 62^\circ\text{C}$), na temperatura do ensaio, tem mobilidade molecular dos segmentos amorfos. A condição citada poderia possibilitar aumento de propriedade de resistência à tração com o aumento de PP na composição. Contudo, o que pode ter sido fundamental para esta a diminuição da propriedade é a incompatibilidade do PP (hidrofóbico) com PLA (hidrofílico), resultando em fronteiras nítidas entre as duas fases poliméricas e levando à formação de espaços vazios e microfissuras quando as amostras foram sujeitas a uma deformação como indicado nos estudos de Ho *et al.*, (2008) e Choudhary *et al.*, (2011).

Como o módulo de elasticidade mede a rigidez do sistema, sendo quanto maior a rigidez, maior o módulo, poder-se-ia esperar que esse aumentasse, com o aumento do PP, contudo, na avaliação dos resultados, as misturas apresentaram o mesmo comportamento da tensão da força máxima. A incorporação de PP nas misturas com PLA mostrou um declínio proporcional nesta propriedade levando também a uma redução desta nas misturas resultantes. Este fenômeno também pode ser atribuído à incompatibilidade dos constituintes da mistura já descrito na propriedade de resistência à tensão, também encontrada em estudos de Choudhary *et al.*, (2011).

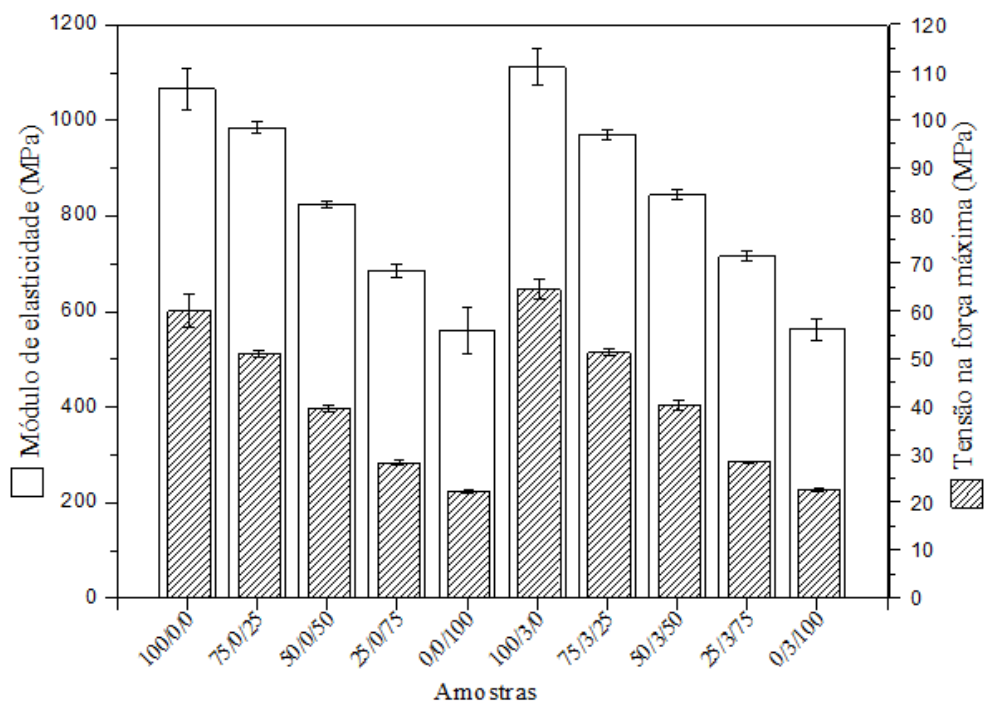


Figura 24 – Resistência à tensão sob tração (na força máxima) no ponto de escoamento e módulo de elasticidade dos polímeros processados e das misturas PLA/AC/PP.

5.5 Caracterização do processo de degradação biológica em cultivo sólido

5.5.1 Caracterização da degradação biológica do poli(ácido lático) e polipropileno

Filmes de PLA e PP foram produzidos por moldagem por compressão e submetidos à exposição em 10 fungos basidiomicetos com o objetivo de avaliar a capacidade desses em degradar os polímeros puros, para posterior investigação na degradação da mistura polimérica PLA/AC/PP (75/3/25), sendo que esta apresentou maior caráter hidrofílico que as demais, verificado pela análise de ângulo de contato no item 5.3. Além da hidrofília, esta mistura

apresentou os resultados mais promissores de propriedades mecânicas em relação às demais, estabilidade térmica superior ao PLA, supondo-se uma menor cristalinidade entre as misturas, pois possui menor teor de PP e maior % em massa de PLA processado.

Na Figura 25 são apresentados os 10 fungos basidiomicetos utilizados neste estudo para o processo de degradação biológica dos polímeros PLA e PP. Estes foram crescidos em placas de Petri por 10 dias a 28°C. Verifica-se que todos os fungos avaliados para degradação de PP e PLA apresentaram crescimento vigoroso sobre o meio de cultivo formulado com serragem de *Pinus* sp. moída, meio adequado para o crescimento destes organismos.

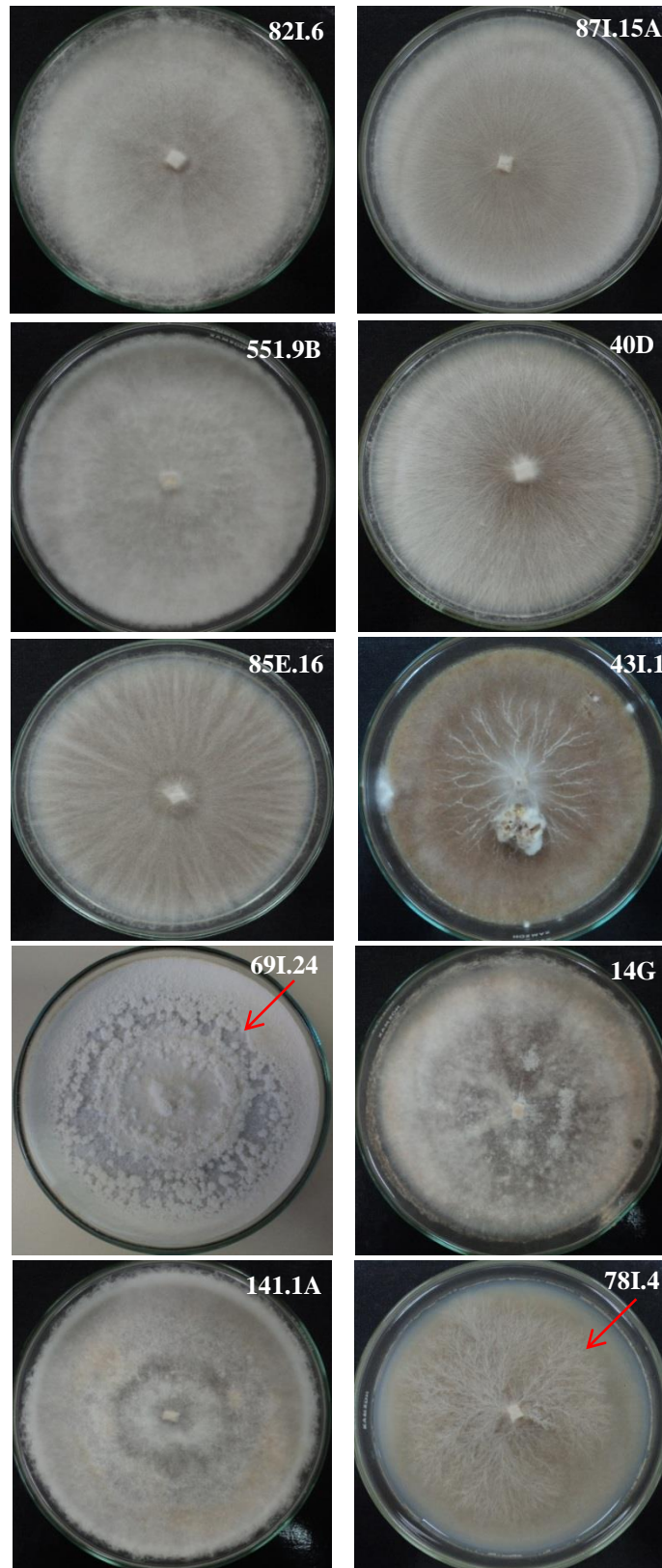


Figura 25 – Imagens dos fungos basidiomicetos com crescimento de 10 dias em placa de Petri a 28°C: *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; *Trametes* sp. Fr 87I.15A; *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; *Macrolepiota* sp. 43I.1; *G. resinaceum* Boud. 69I.24; *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e *Lepiota* sp. 78I.4.

As imagens dos filmes poliméricos após 14, 28 e 75 dias de incubação com os fungos basidiomicetos, encontram-se na Figura 26, para o PLA e Figura 27, para o PP.

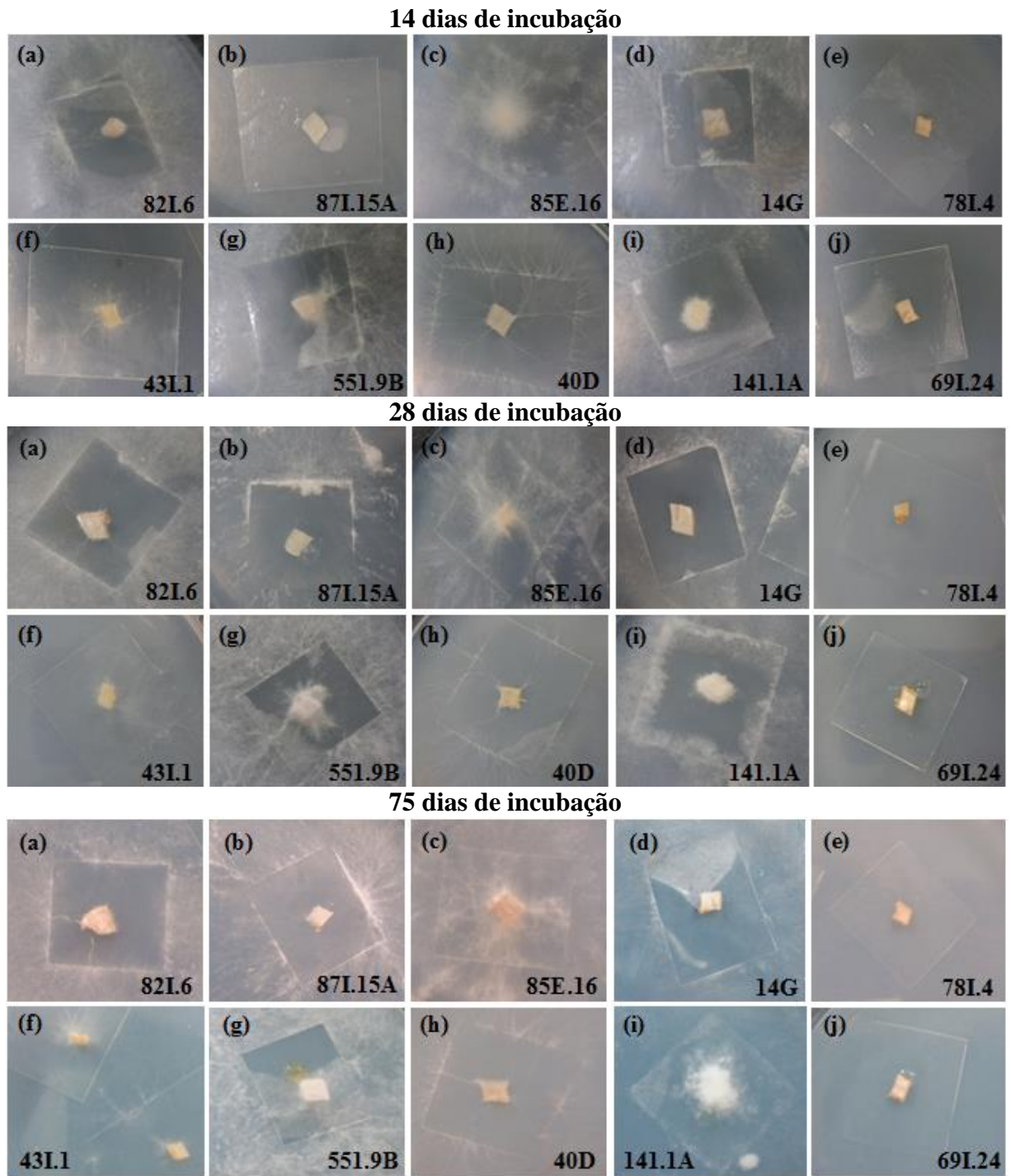


Figura 26 – Imagens dos filmes de PLA após 14, 28 e 75 dias de incubação a 28°C aos fungos: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82L.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87L.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78L.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43L.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69L.24.

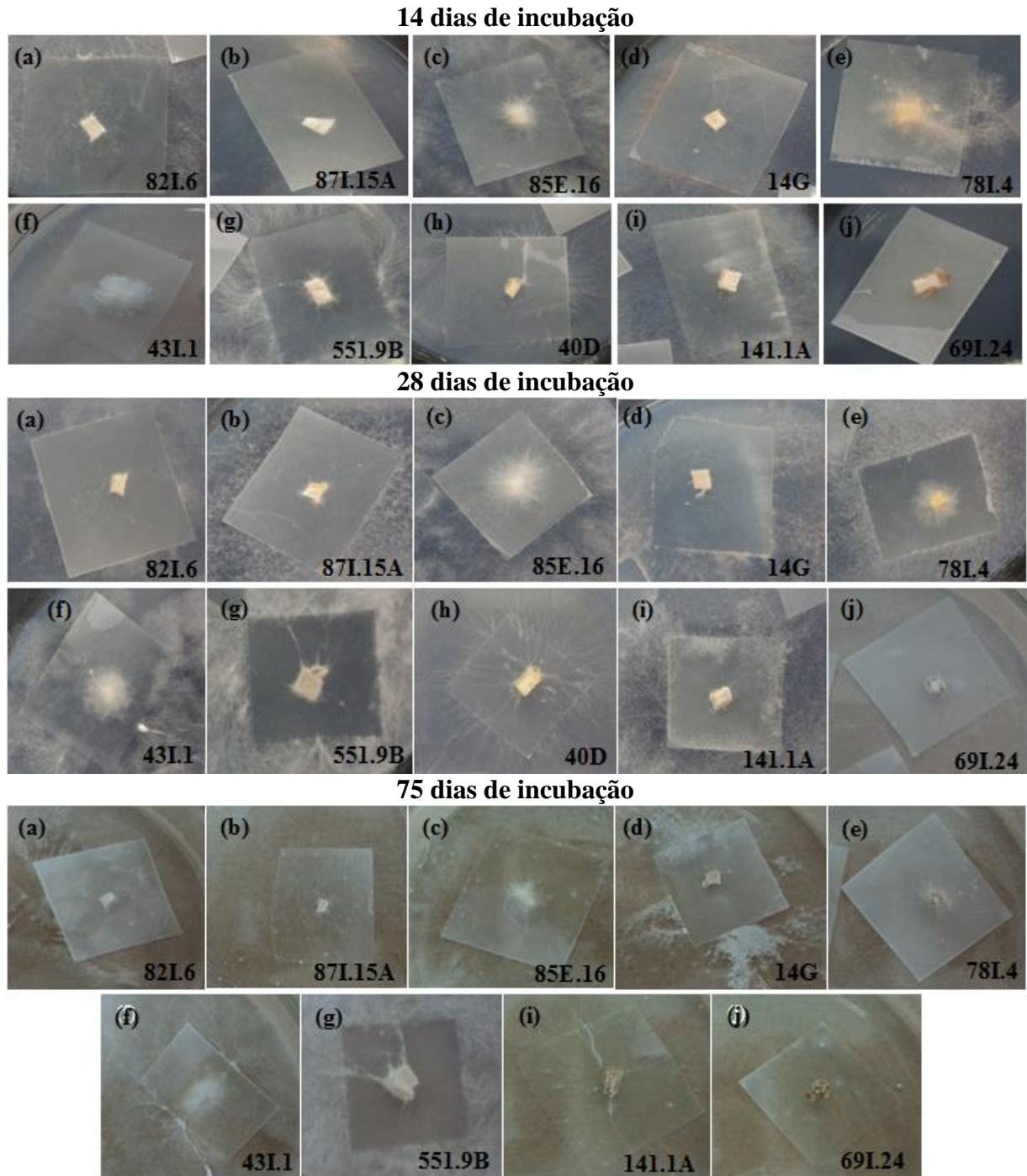


Figura 27 – Imagens dos filmes de PP após 14, 28 e 75 dias de incubação a 28°C aos fungos: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82L.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87L.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78L.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43L.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69L.24.

Ao contrário do observado na Figura 25, onde o micélio dos macrofungos desenvolveram-se plenamente, no meio onde o PLA era a fonte de carbono verificou-se pouco crescimento e lento para a maioria dos fungos, e a ausência de crescimento para *Lepiota* sp. 78L.4 e *Ganoderma resinaceum* Boud. 69L.24, sendo que estes apresentaram crescimento

vigoroso no meio com serragem destacados nas imagens da Figura 25. Isto é indicativo de que mesmo que o polímero seja considerado biodegradável, como é o caso do PLA, há restrição quanto as espécies que conseguem degradar este polímero.

Para o PP, polímero considerado não biodegradável, também foram verificados desenvolvimentos distintos dos diferentes fungos avaliados (Figura 27). Observa-se tanto na Figura 26 quanto na Figura 27, que os fungos cresceram sobre o filme polimérico, migrando preferencialmente para o meio de cultura onde havia sais que eram mais fáceis de serem assimilados que sobre o polímero. Isto foi observado para um curto período de incubação, 14 ou 28 dias. Com 75 dias, verificou-se que a maioria dos fungos começou a atacar as extremidades dos filmes, neste caso, destacando os fungos *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr.) 85E.16 e *Auricularia bull* Ex. Juss 551.9B nos filmes de PLA, Figura 26.

No PP, Figura 27, os fungos também cresceram, destacando *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr.) 85E.16 e *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A. Cabe ressaltar, que com 75 dias de incubação estão apresentados os resultados para nove fungos, pois as análises deste ensaio e dos demais estabelecidos neste trabalho para o PP com o fungo *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D não puderam ser verificadas, devido a problemas de contaminação do mesmo.

Os filmes de PLA e PP foram submetidos à análise de perda de massa, sendo verificada a média das massas, em triplicata, antes e após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos. Estes dados são apresentados na Tabela 5, para o PLA e na Tabela 6, para o PP.

Após 14 dias de exposição aos fungos basidiomicetos constatou-se que, para todos os fungos inoculados nos filmes poliméricos de PLA (Tabela 5) com exceção do isolado *Macrolepiota* sp. 43I.1, no qual a massa não sofreu alteração, os demais mostraram uma pequena redução de massa. Após o período de incubação de 28 dias, verificou-se um aumento da massa em mg para os fungos *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *Trametes* sp. Fr. 87I.15A, *Pycnoporus sanguineus* (L.) Munill 14G, *A. Bull* Ex. Juss. 551.9B, *G. resinaceum* Boud. 69I.24, destacando-se *Macrolepiota* sp. 43I.1 e *P. cf. pulmonarius* (Fr.) 40D, que apresentaram incrementos de massa de 10 e 45,1%, respectivamente.

O aumento pode ser atribuído ao crescimento dos fungos sobre os filmes e aderido micélio, mesmo após o procedimento de limpeza. Os demais fungos inoculados apresentaram uma pequena redução ou permaneceram sem alteração de massa. Com 75 dias de incubação, os filmes apresentaram médias estáveis.

Tabela 5 – Média da massa dos filmes de PLA antes e após 14, 28 e 75 dias de exposição aos 10 fungos basidiomicetos.

| Fungo | PLA | | | | | |
|--|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| | Média da massa dos filmes (mg) | | | | | |
| | 0 | 14 dias | 0 | 28 dias | 0 | 75 dias |
| <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 | 145,0 (± 58,1) | 144,9 (± 58,1) | 84,8 (± 16,7) | 85,2 (± 19,9) | 158,5 (± 78,5) | 158,6 (± 78,1) |
| <i>Trametes</i> sp. Fr. 87I.15A | 187,1 (± 100,9) | 186,8 (± 100,9) | 84,4 (± 4,2) | 84,8 (± 4,3) | 101,3 (± 45,4) | 101,3 (± 45,4) |
| <i>S. cf. commune</i> (Fr.) 85E.16 | 89,1 (± 32,7) | 88,9 (± 33,0) | 112,2 (± 40,7) | 112,1 (± 40,4) | 172,5 (± 93,2) | 172,8 (± 92,6) |
| <i>P. sanguineus</i> (L.) Munill14G | 85,4 (± 40,3) | 85,1 (± 40,5) | 103,2 (± 10,8) | 103,8 (± 10,3) | 78,2 (± 17,5) | 78,2 (± 17,8) |
| <i>Lepiota</i> sp. 78I.4 | 132,2 (± 80,0) | 131,9 (± 79,6) | 68,6 (± 5,7) | 68,6 (± 5,6) | 223,6 (± 77,4) | 223,3 (± 77,5) |
| <i>Macrolepiota</i> sp. 43I.1 | 240,5 (± 97,5) | 240,5 (± 97,5) | 154,6 (± 46,2) | 169,9 (± 66,6) | 98,1 (± 17,5) | 98,0 (± 17,4) |
| <i>A. bull.</i> Ex Juss. 551.9B | 166,4 (± 28,6) | 166,20 (± 28,6) | 153,9 (± 76,7) | 154,3 (± 77,0) | 167,8 (± 65,6) | 167,8 (± 66,0) |
| <i>P. cf. pulmonarius</i> (Fr.) 40D | 174,9 (± 44,4) | 174,3 (± 44,4) | 144,3 (± 54,0) | 209,4 (± 97,9) | 83,4 (± 12,5) | 83,3 (± 12,5) |
| <i>O.cf. canarii</i> (Jungh) 141.1A | 115,0 (± 40,2) | 114,5 (± 40,7) | 145,6 (± 116,3) | 145,4 (± 117,3) | 107,0 (± 37,5) | 106,5 (± 37,5) |
| <i>G. resinaceum</i> Boud. 69I.24 | 111,8 (± 80,0) | 111,5 (± 80,0) | 143,5 (± 78,1) | 143,8 (± 78,0) | 121,7 (± 33,1) | 121,7 (± 33,3) |

A biodegradação do PLA, dependendo das condições em que o material é submetido, tipo de isomeria e cristalinidade, pode ocorrer entre 6 meses a 2 anos (FECHINE, 2010). Na literatura, é relatado que os microrganismos bem como suas enzimas, interagem com as regiões amorfas do PLA, levando à redução da massa. Teores da ordem de 5% foram constatados para o PLA em estudos de degradação enzimática empregando lipases, esterases, proteinase K e proteases comerciais em 15 dias de exposição, nos estudos de Zenkiewicz *et al.*, (2013). Neste estudo, devido ao incremento de biomassa micelial que muitas vezes ficou aderida ao filme, não foi possível avaliar com precisão a perda de massa durante o experimento.

Para os filmes de PP (Tabela 6) inoculados com os fungos, constatou-se que, após o período de incubação avaliado de 14, 28 e 75 dias, não foi observada perda ou ganho de massa, sendo que os filmes apresentaram médias estáveis.

Tabela 6 – Média da massa dos filmes de PP antes e após 14, 28 e 75 dias de exposição aos 10 fungos basidiomicetos.

| Fungo | PP | | | | | |
|--|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Média da massa dos filmes e desvio padrão (mg) | | | | | |
| | 0 | 14 dias | 0 | 28 dias | 0 | 75 dias |
| <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 | 47,0 (± 9,1) | 46,9 (±9,0) | 52,1 (±19,0) | 51,8 (± 19,1) | 81,8 (± 12,2) | 81,3 (± 12,0) |
| <i>Trametes</i> sp. Fr. 87I.15A | 57,1 (± 16,4) | 57,5 (± 16,8) | 45,2 (± 7,5) | 45,3 (± 7,4) | 37,9 (± 15,0) | 37,5 (± 15,0) |
| <i>S. cf. commune</i> (Fr.) 85E.16 | 50,4 (± 18,3) | 50,6 (±18,4) | 67,6 (± 21,2) | 67,8 (± 21,3) | 46,4 (± 9,6) | 46,4 (± 9,7) |
| <i>P. sanguineus</i> (L.) Munill 14G | 44,6 (± 30,0) | 44,2 (± 29,9) | 27,0 (± 4,4) | 26,9 (± 4,8) | 43,3 (± 14,5) | 43,0 (± 14,6) |
| <i>Lepiota</i> sp. 78I.4 | 41,8 (± 19,3) | 42,3 (± 19,3) | 37,6 (± 14,4) | 37,8 (± 14,4) | 77,3 (± 13,2) | 77,2 (± 13,2) |
| <i>Macrolepiota</i> sp. 43I.1 | 68,9 (± 27,5) | 68,9 (± 27,6) | 41,1 (± 10,4) | 41,4 (± 10,1) | 34,9 (± 13,1) | 34,5 (± 13,4) |
| <i>A. bull.</i> Ex Juss. 551.9B | 71,4 (± 32,8) | 71,3 (± 32,7) | 38,5 (± 6,9) | 38,2 (± 7,0) | 70,0 (± 42,0) | 69,8 (± 42,0) |
| <i>P. cf. pulmonarius</i> (Fr.) 40D | 75,7 (± 25,3) | 75,9 (± 25,2) | 28,5 (± 22,6) | 28,6 (± 22,5) | Nd.* | Nd.* |
| <i>O.cf. canarii</i> (Jungh) 141.1A | 64,4 (± 30,6) | 64,6 (± 30,4) | 33,4 (± 7,0) | 33,7 (±7,1) | 27,4 (± 6,7) | 27,2 (± 6,7) |
| <i>G. resinaceum</i> Boud. 69I.24 | 70,8 (± 16,6) | 70,4 (± 16,8) | 77,2 (± 6,3) | 77,2 (± 6,3) | 39,1 (± 11,8) | 38,8 (± 11,9) |

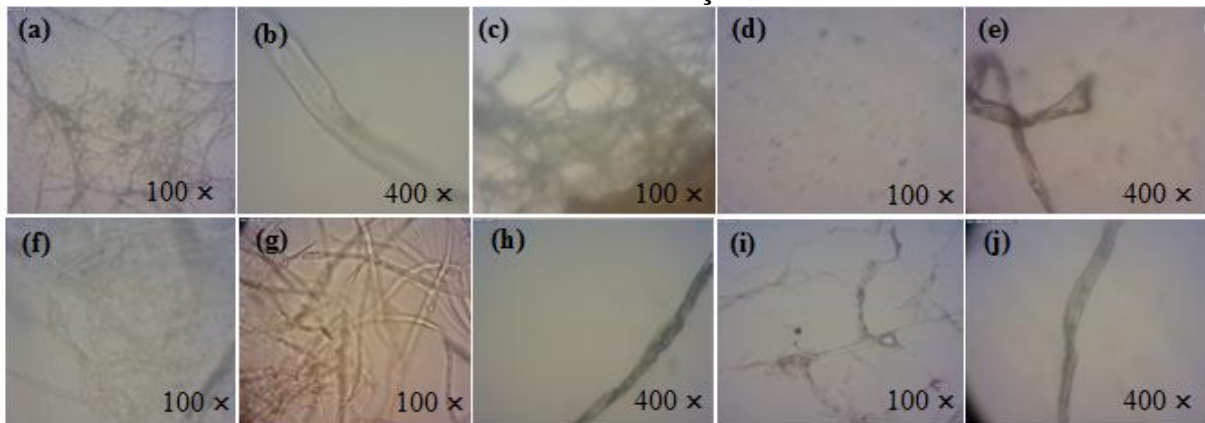
* Não determinado.

As Figuras 28 e 29 apresentam, respectivamente, as micrografias realizadas por microscopia ótica dos filmes de PLA e PP após 14, 28 e 75 dias de incubação aos fungos.

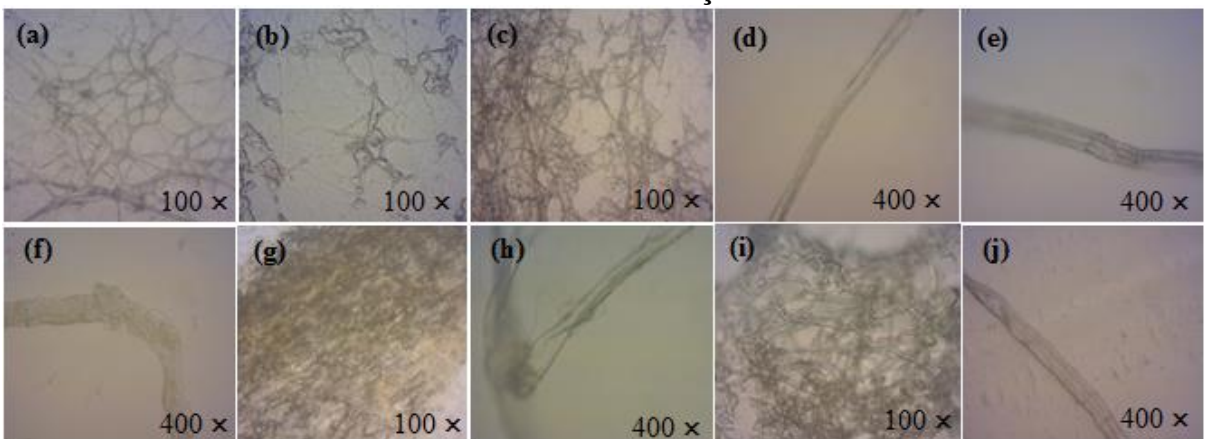
Para os filmes de PLA, Figura 28, verificou-se nas micrografias o micélio dos fungos aderido aos filmes mesmo após o procedimento de limpeza com água destilada, destacando-se uma maior aglomeração de micélio nos filmes inoculados com os fungos *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6 (28a), *S. cf. commune* (Fr) 85E.16 (28c), *A. bull* Ex Juss 551.9B (28g) e *O. cf. canarii* (Jungh) 141.1A (28i).

Para os filmes de PP, Figura 29, não observou-se o mesmo comportamento verificado nos filmes de PLA, sendo evidenciado apenas algumas hifas para os filmes inoculados com os fungos *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6 (29a), *S. cf. commune* (Fr) 85E.16 (29c) e *P. sanguineus* (L) Munill 14G (29d). Os pontos e manchas com coloração escura que podem ser visualizados nas micrografias podem ser atribuídos à própria estrutura da superfície dos filmes, pois como já mencionado no item 5.1, os filmes são preparados por moldagem por compressão e bolhas de ar podem provocar pequenos orifícios e nestes, a permanência de material celular.

14 dias de incubação



28 dias de incubação



75 dias de incubação

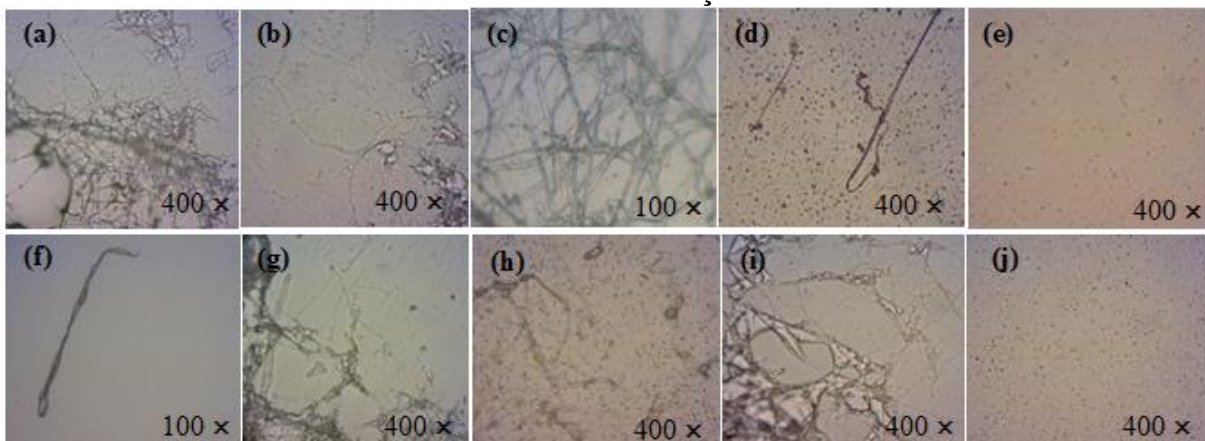


Figura 28 – Micrografias por MO dos filmes de PLA após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos com diferentes ampliações originais: a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24.

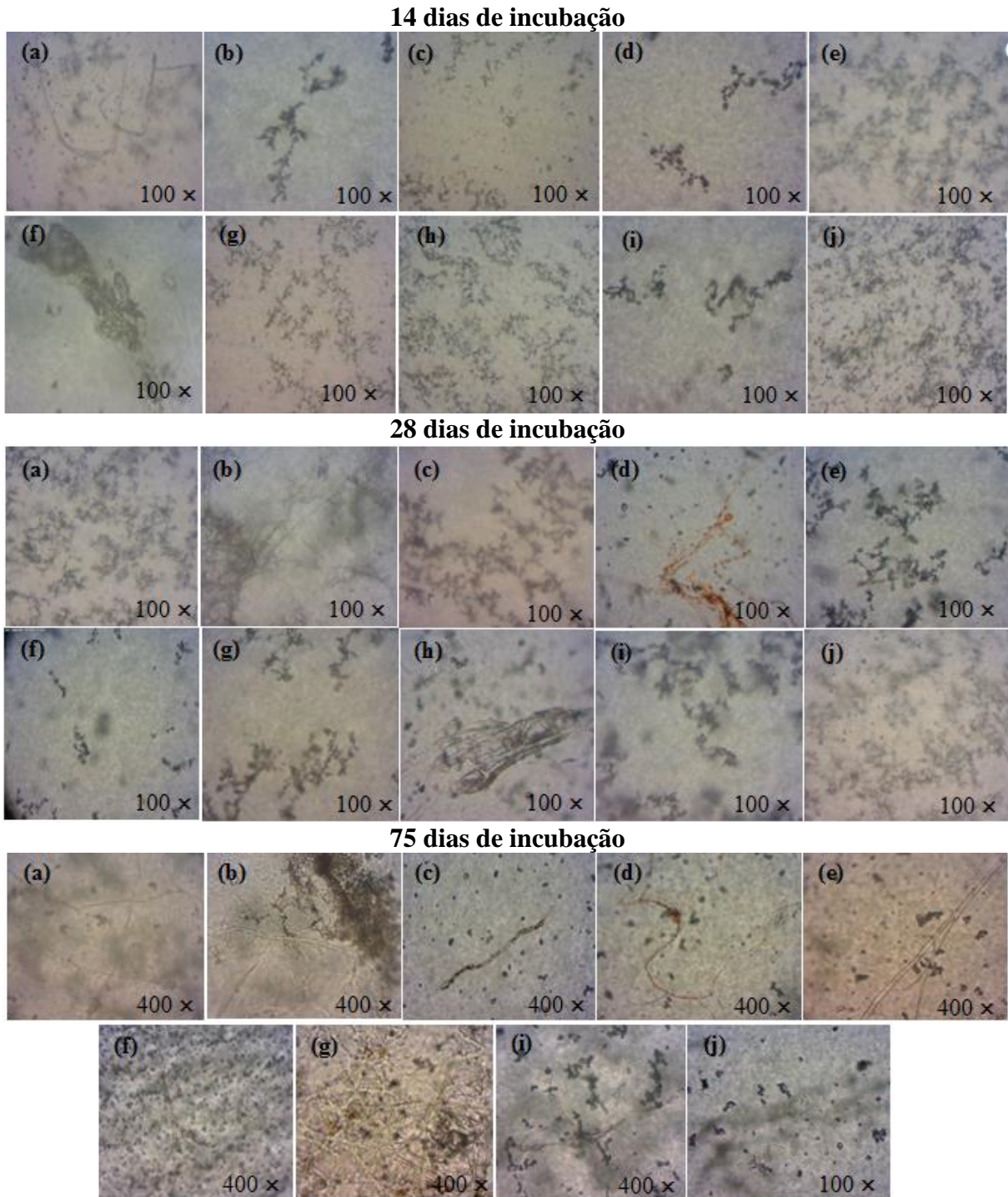
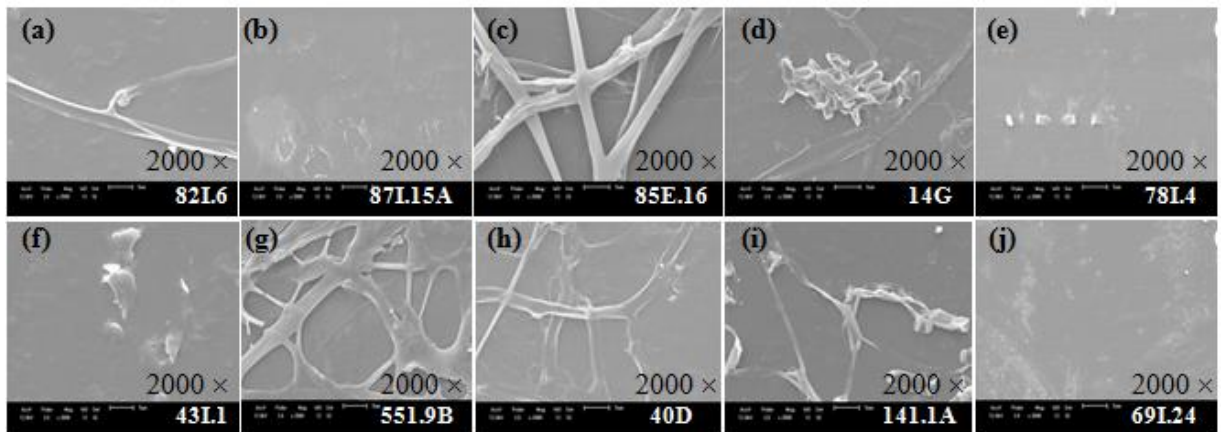


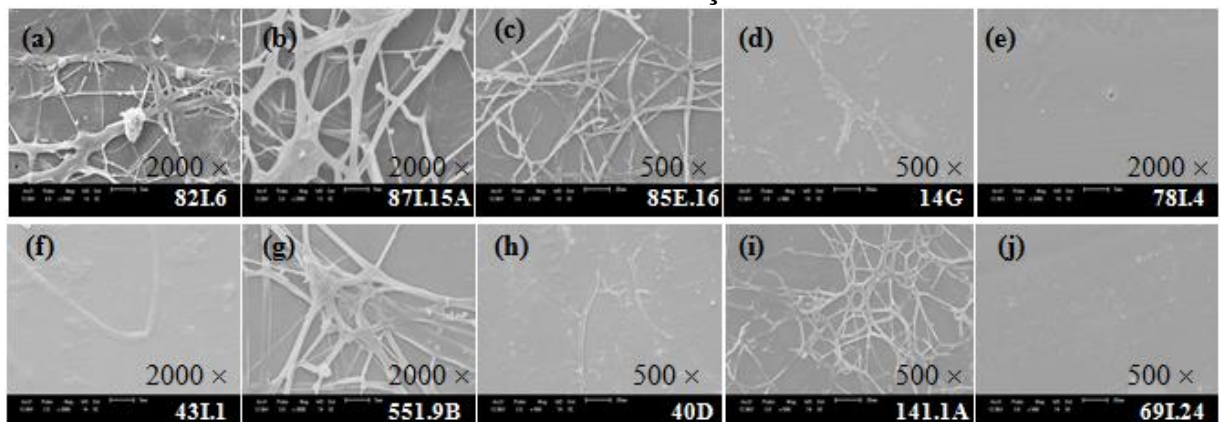
Figura 29 – Micrografias por MO dos filmes de PP após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos com diferentes ampliações originais: a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24.

As Figuras 30 e 31 apresentam, respectivamente, as micrografias por MEV dos filmes de PLA e PP após 14, 28 e 75 dias de incubação aos fungos basidiomicetos.

14 dias de incubação



28 dias de incubação



75 dias de incubação

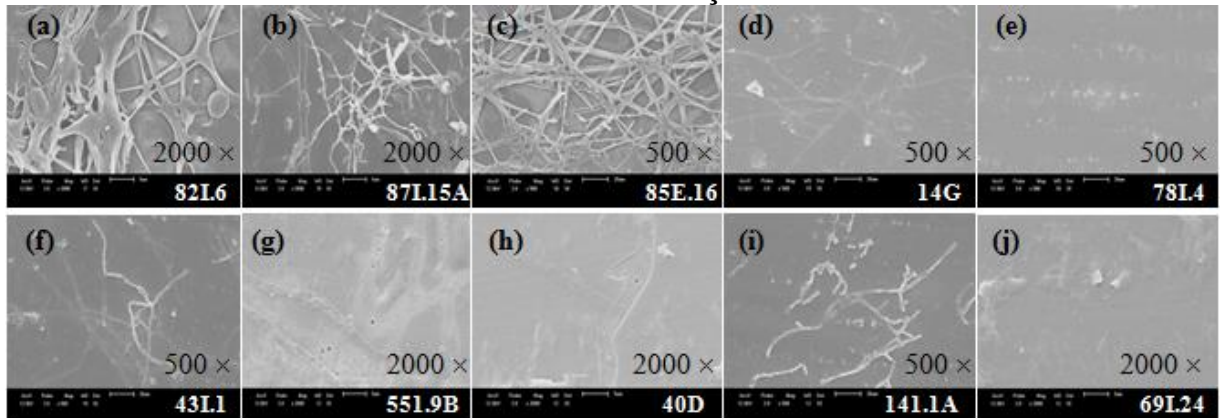


Figura 30 – Micrografias por MEV dos filmes de PLA após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos com diferentes ampliações originais: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24.

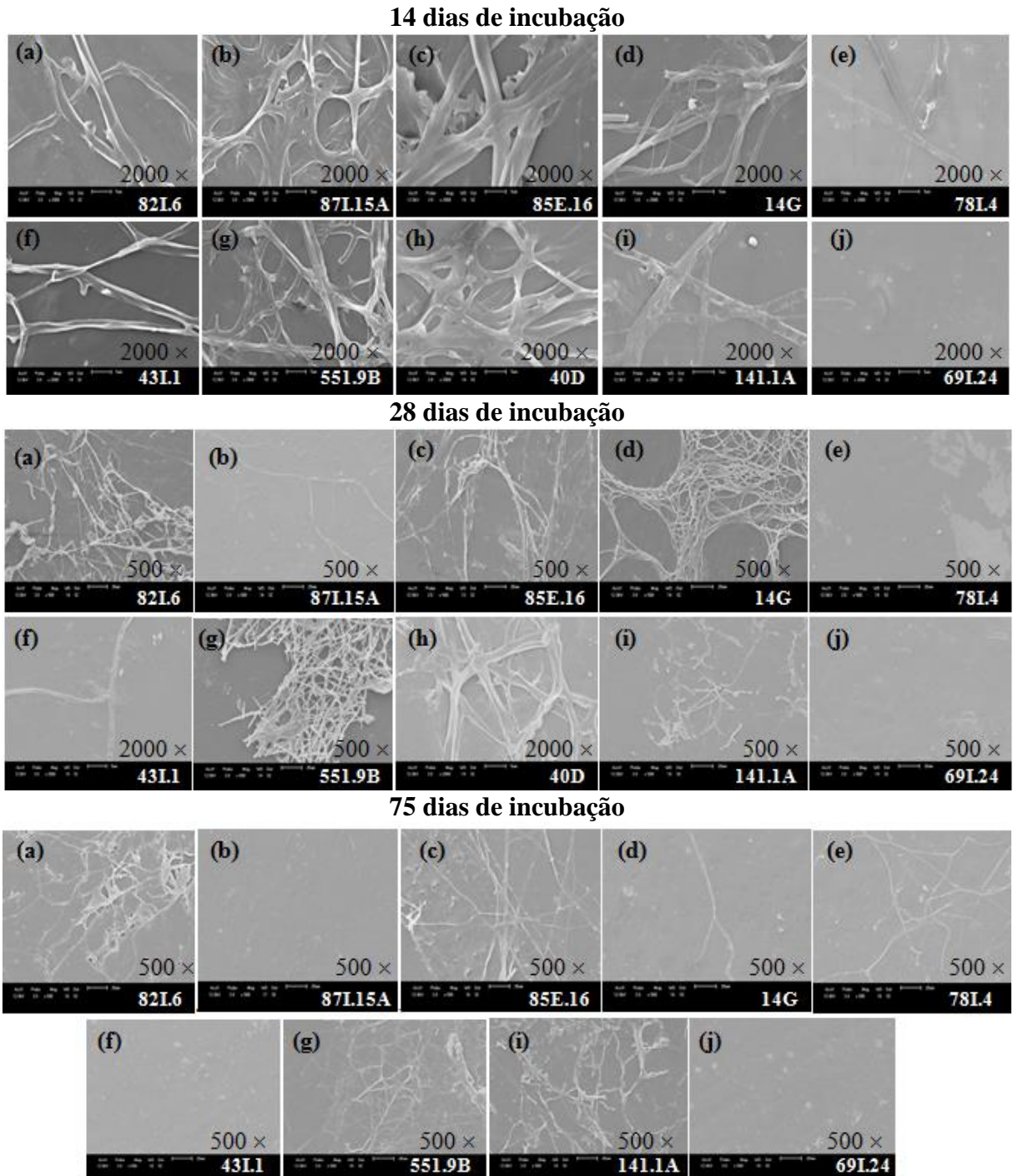


Figura 31 – Micrografias por MEV dos filmes de PP após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos com diferentes ampliações originais: (a) *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. Fr 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr) 85E.16; (d) *Pycnoporus sanguineus* (L) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4; (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1; (g) *Auricularia bull* Ex Juss 551.9B; (h) *Pleurotus* cf. *pulmonarius* (Fr.) 40D; (i) *Oudemansiella* cf. *canarii* (Jungh) 141.1A e (j) *G. resinaceum* Boud. 69I.24.

Destaca-se, nas micrografias dos filmes de PLA, Figura 30, o crescimento dos fungos sobre os filmes para as linhagens *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6 (30a), *S. cf. commune* Fr.

85E.16 (30c), *P. sanguineus* 14G (30d), *A. bull* Ex Juss 551.9B (30g), *P. cf. pulmonarius* 40D (Fr.) (30h) e *O. cf. canarii* (Jungh) 141.1A (30i), após limpos e secos.

Nas micrografias dos filmes de PP (Figura 31), verificou-se crescimento micelial para quase todos os fungos, destacando a linhagem *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, (31a). A espécie do fungo basidiomiceto *T. villosa* vem sendo utilizada em estudos de biorremediação de solos contaminados por poluentes de difícil degradação (MATHEUS *et al.*, 2000; MACHADO *et al.*, 2005).

A Figura 32 apresenta as micrografias por MEV dos filmes de PLA após 28 e 75 dias de incubação para os fungos *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6, (32a) e (32b), *S. cf. commune* Fr. 85E.16, (32c) e (32d), e *A. bull* Ex Juss 551.9B, (32e) e (32f). Estes filmes apresentaram indícios do processo de degradação, sendo verificado alterações na superfície dos filmes nas regiões de colonização do fungo. Confirmou-se a formação do biofilme identificado com o aumento de massa da Tabela 5 para este mesmo período. Após a remoção das hifas, percebe-se retirada de material da superfície do filme.

Na Figura 33 são apresentadas as micrografias por MEV dos filmes de PP onde o fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 causou modificações superficiais decorrentes da colonização e formação de biofilmes, com remoção de material da superfície, após 28 e 75 dias de incubação.

De forma geral, observou-se que cada fungo comporta-se de forma diferente perante o mesmo substrato. Isto pode ser atribuído às diferenças de metabolismos e ao potencial de degradação que cada linhagem apresenta, contudo, se o material apresenta colonização e formação de biofilme, segundo Flemming (1998) e Gu (2000) são indícios de processo de degradação.

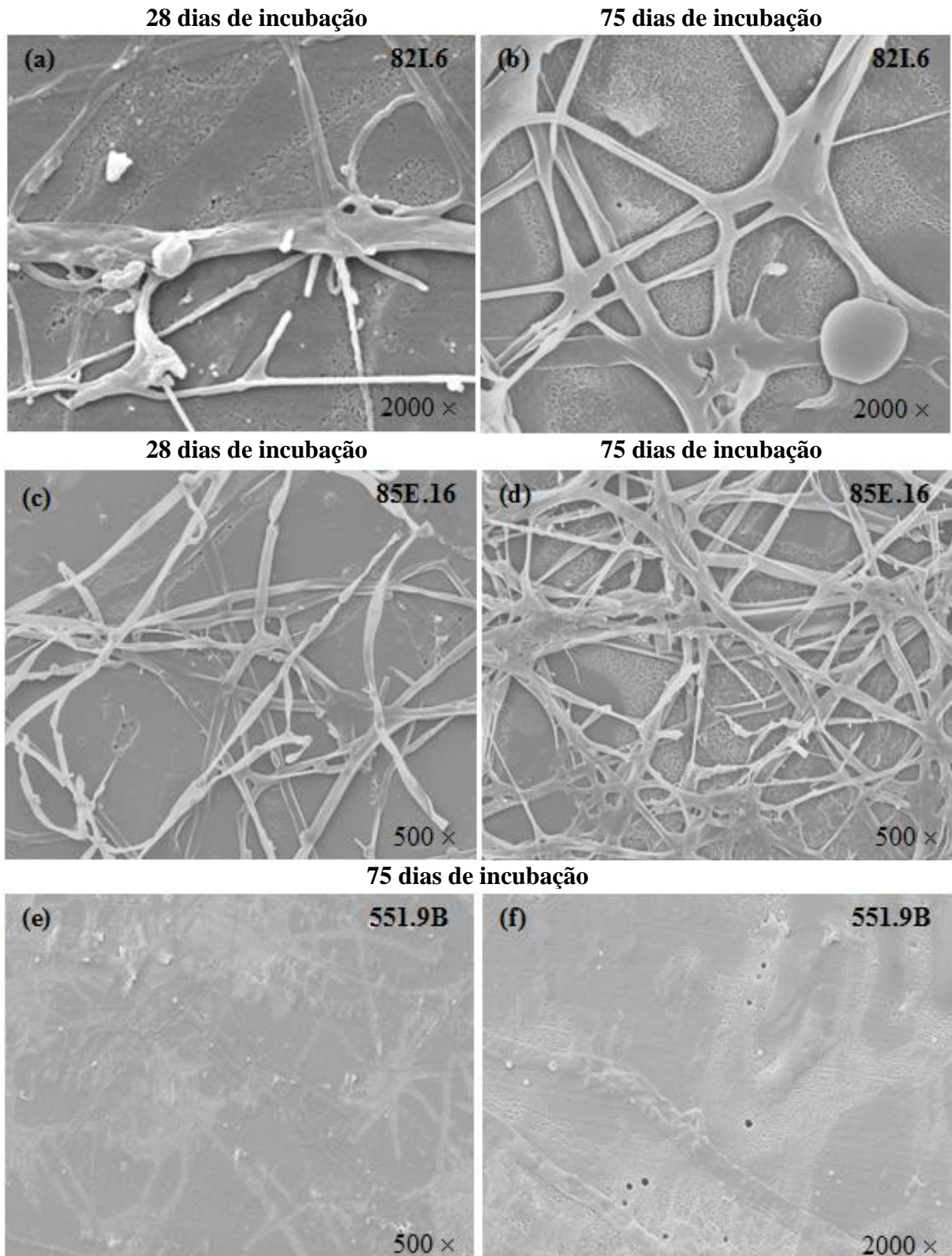


Figura 32 – Micrografias no MEV do PLA com diferentes ampliações originais: (a) *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 após 28 dias de incubação; (b) *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 após 75 dias de incubação; (c) *Schizophyllum cf. commune* (Fr.) (85E.16) após 28 dias de incubação; (d) *Schizophyllum cf. commune* (Fr.) (85E.16) após 75 dias de incubação; (e) *Auricularia bull* Ex. Juss. 551.9B após 75 dias de incubação e (f) *Auricularia bull* Ex. Juss. 551.9B após 75 dias de incubação.

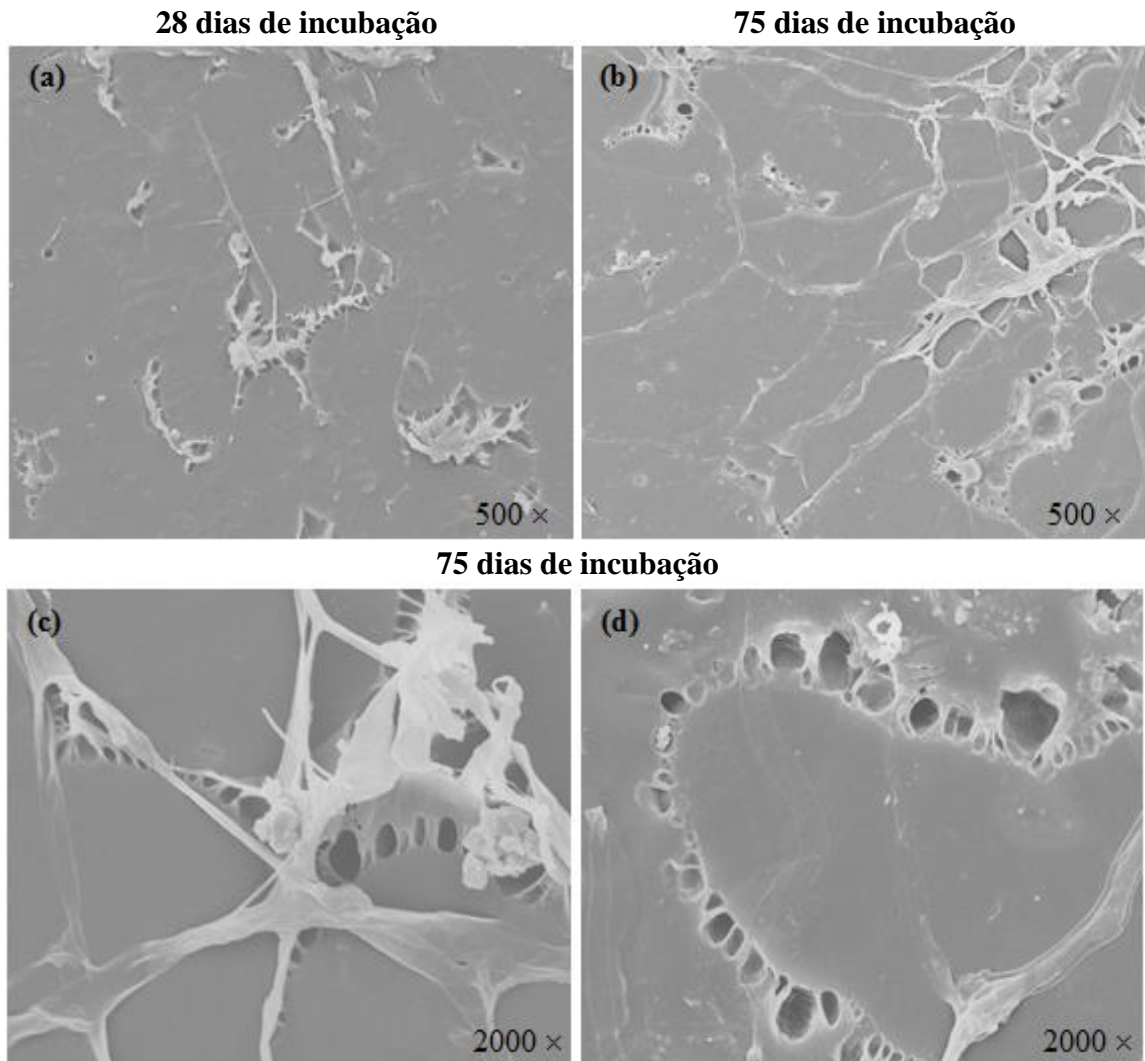


Figura 33 – Micrografias no MEV do PP com diferentes ampliações originais: (a) *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 após 28 dias de incubação; (b) *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 após 75 dias de incubação; (c) *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 após 75 dias de incubação e (d) *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 após 75 dias de incubação.

As alterações no material podem ser atribuídas à presença dos microrganismos dentro da matriz polimérica, na busca de nutrientes para dar continuidade ao seu metabolismo. O comportamento descrito é ilustrado na Figura 34, uma adaptação de Brandalise (2008) à ilustração proposta por Flemming (1998).

A formação de biofilme se processa por fixação do microrganismo com cobertura da superfície, mascarando suas propriedades superficiais e contaminando o meio adjacente; consolidação do microrganismo na superfície, aumentando a dessorção de aditivos e monômeros para fora da matriz por degradação microbiana; ataque da enzima ou radicais de origem biológica de polímeros e aditivos com fragilidade e perda de estabilidade mecânica; por acúmulo de água penetrando na matriz polimérica causando intumescimento da mesma;

por fim observa-se alteração da coloração dos polímeros podendo também ser causada pela excreção microbiana (NORTERMANS *et al.*, 1991; FLEMMING, 1998; GU, 2000).

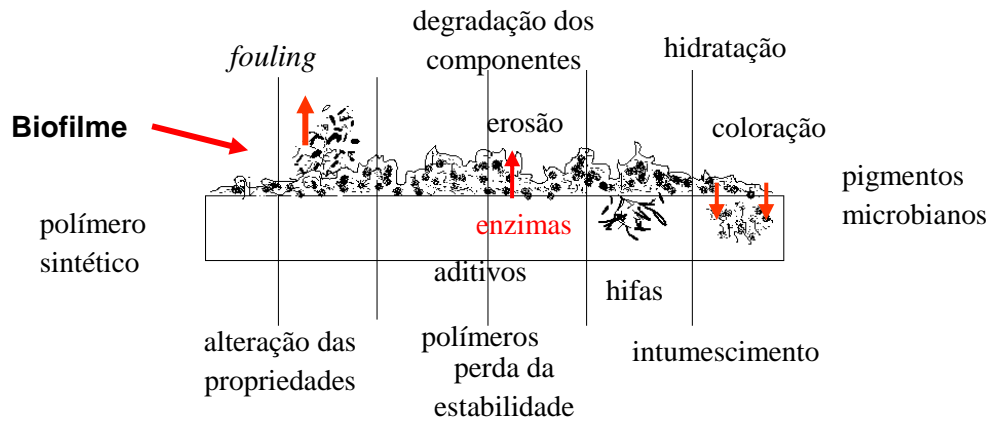


Figura 34 – Etapas da biodegradação de polímeros sintéticos (BRANDALISE, 2008) adaptado de (FLEMMING, 1998).

As características químicas dos polímeros após 14, 28 e 75 dias de incubação aos fungos basidiomicetos foram verificadas por FTIR e os espectros encontram-se nas Figuras 35 e 36, para o PLA, e Figuras 37 e 38 para o PP.

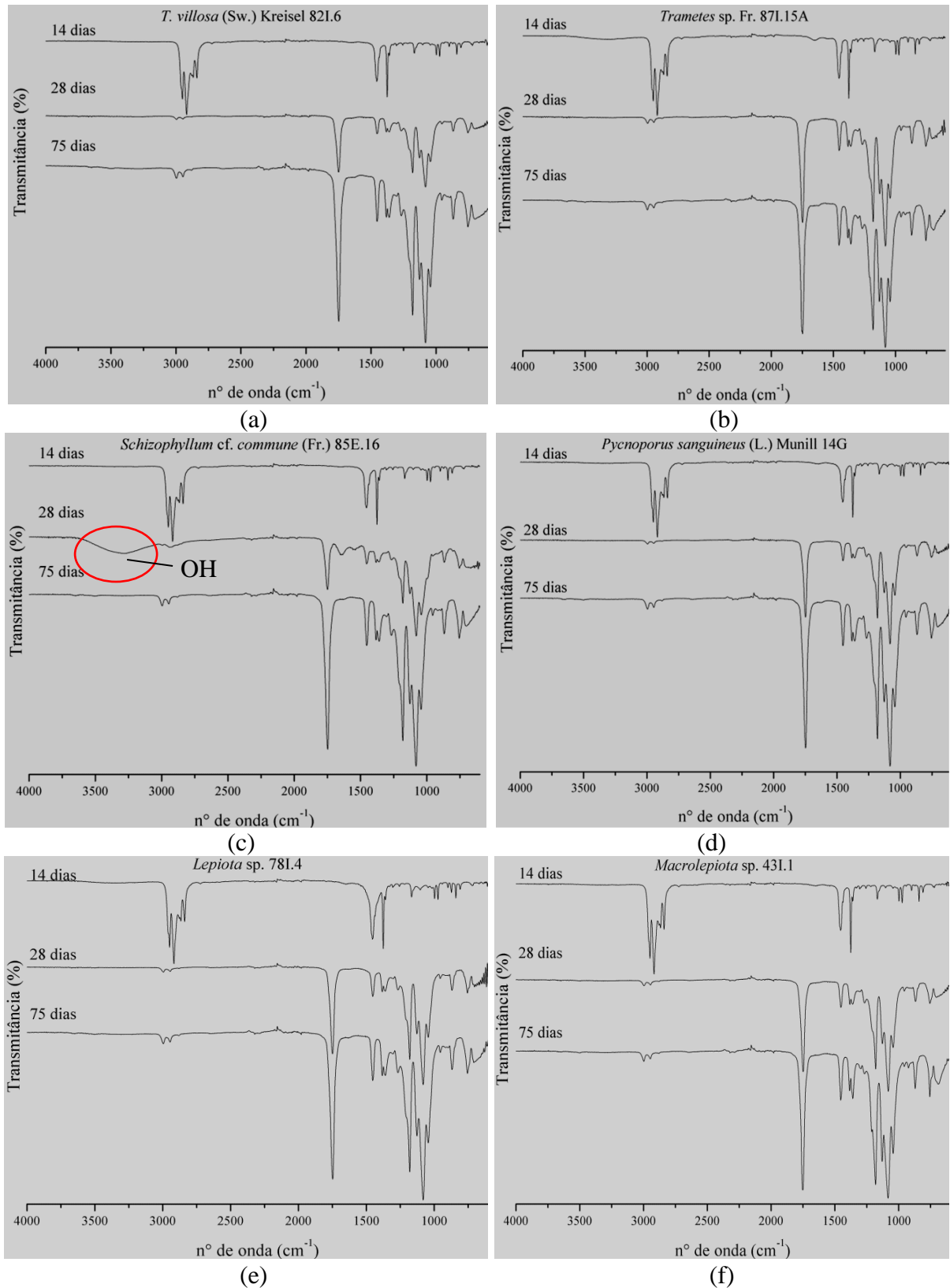


Figura 35 – Espectros no FTIR do PLA após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos basidiomicetos: (a) *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. 87I.15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr.) 85E.16; (d) *P. sanguineus* (L.) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4 e (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1.

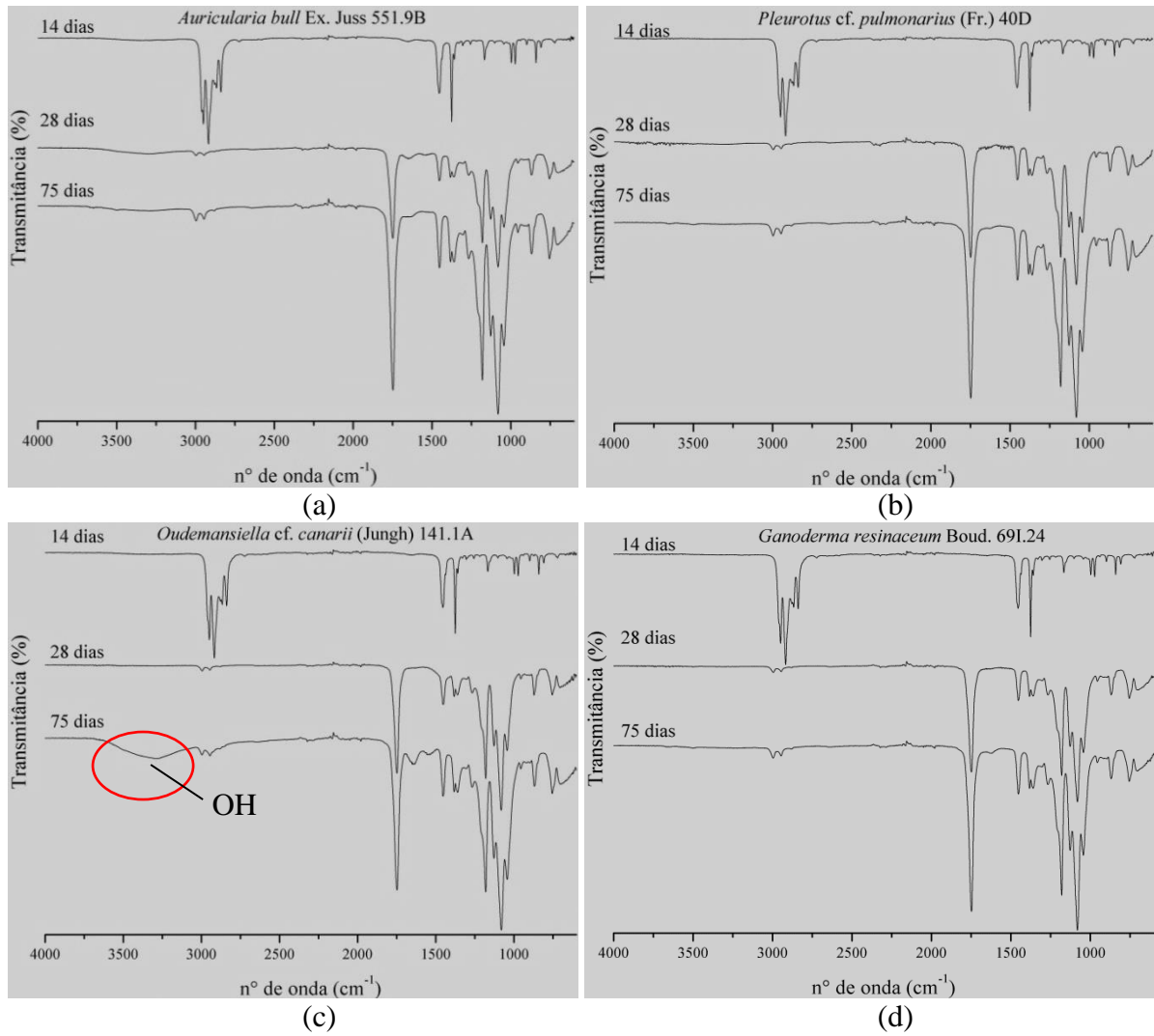


Figura 36 – Espectros no FTIR do PLA após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos basidiomicetos: (a) *Auricularia bull.* Ex Juss 551.9B; ((b) *Pleurotus cf. pulmonarius* (Fr.) 40D; (c) *Oudemansiella cf. canarii* (Jungh) 141.1A e (d) *Ganoderma resinaceum* Boud. 691.24.

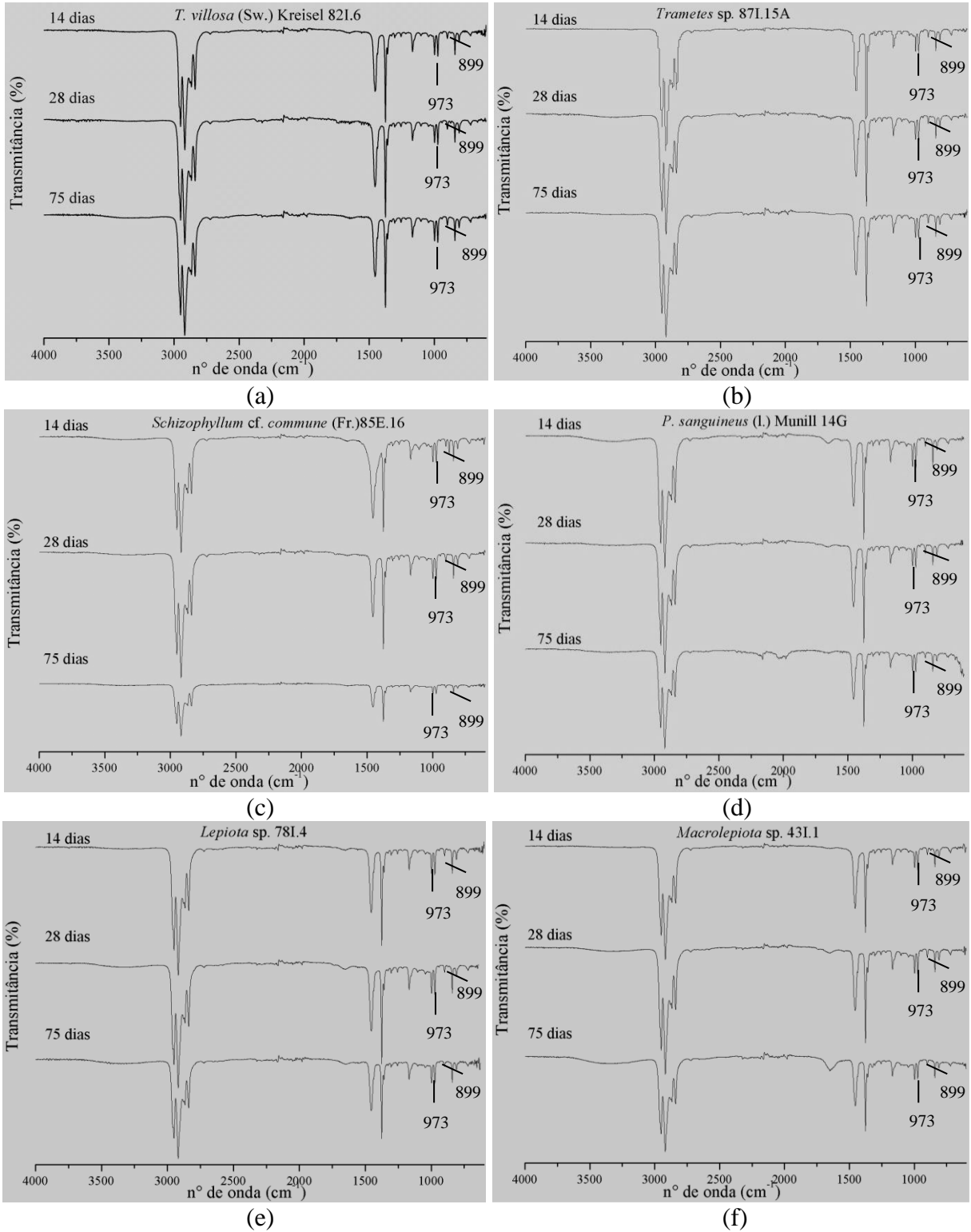


Figura 37 – Espectros no FTIR do PP após 14, 28 e 75 dias de exposição aos fungos basidiomicetos: (a) *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6; (b) *Trametes* sp. 87L15A; (c) *Schizophyllum* cf. *commune* (Fr.) 85E.16; (d) *P. sanguineus* (L.) Munill 14G; (e) *Lepiota* sp. 78I.4 e (f) *Macrolepiota* sp. 43I.1.

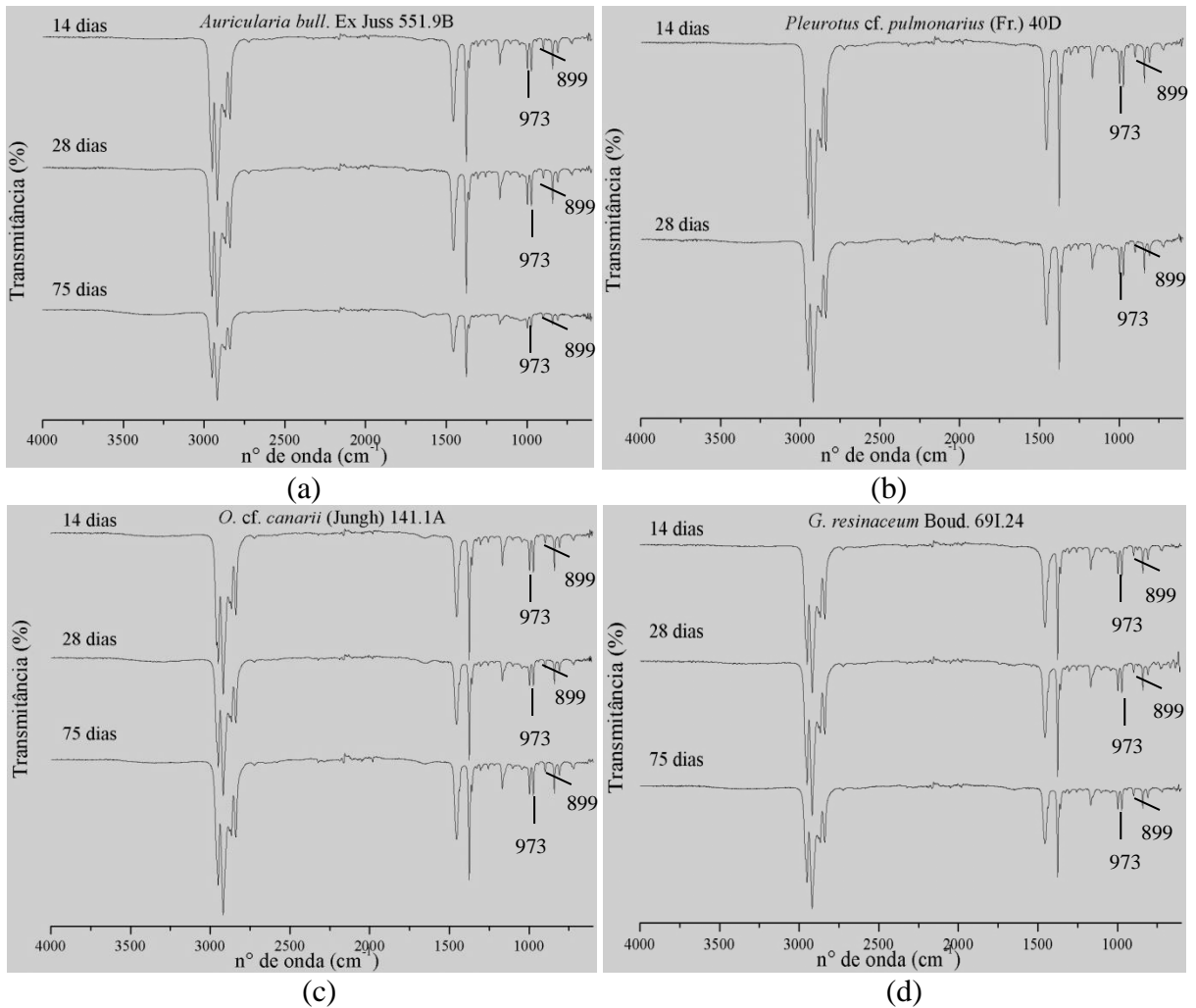


Figura 38 – Espectros no FTIR do PP após quatorze, 28 e 75 dias de exposição aos fungos basidiomicetos: (a) *Auricularia bull. Ex Juss 551.9B*; (b) *Pleurotus cf. pulmonarius (Fr.) 40D*; (c) *Oudemansiella cf. canarii (Jungh) 141.1A* e (d) *Ganoderma resinaceum Boud. 69I.24*.

No espectro do PLA, uma das bandas características de degradação do polímero encontra-se na região entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (VUYST & DEGEEST, 1999; REZENDE & DUEK, 2003). Neste estudo de degradação por fungos basidiomicetos em apenas 14 dias de exposição, os espectros de FTIR não mostraram bandas características que poderiam ser atribuídas a produtos de degradação do PLA. Com 28 dias de incubação, os filmes de PLA inoculados com o fungo *S. cf. commune (Fr.) (85E.16)*, Figura 35(c), apresentaram uma nova banda em $3272,13\text{ cm}^{-1}$ e com 75 dias de incubação os filmes inoculados com o fungo *O. cf. canarii (Jungh) 141.1A*, Figura (36c), apresentaram também uma nova banda em $3288,87\text{ cm}^{-1}$, destacadas no gráfico. Estas bandas são atribuídas ao grupo hidroxila (OH) do ácido carboxílico do polímero PLA, indicando produtos de degradação do mesmo por hidrólise (ácido lático e/ou ácido pirúvico) (VUYST & DEGEEST, 1999; REZENDE & DUEK, 2003).

No espectro do PP, uma banda de absorção característica de degradação deste polímero encontra-se em 908 cm^{-1} , relacionada ao grupo vinil terminal (C=C) atribuído a cisão- β (DE PAOLI, 2009). Neste estudo, esta banda de absorção não foi evidenciada, para nenhum período avaliado, 14, 28 e 75 dias, sendo que os espectros mostraram-se relativamente semelhantes ao espectro do PP virgem, Figura 21(a), antes do processo de degradação. Nos espectros das Figuras 37 e 38 estão indicados a ausência desta banda de absorção.

Sendo assim, a partir dos resultados obtidos da avaliação da degradação biológica do PLA e do PP pela ação dos dez fungos basidiomicetos, selecionou-se o fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, o qual apresentou bons resultados na análise do MEV nos polímeros puros, para investigação no processo de degradação biológica da mistura PLA/AC/PP (75/3/25).

5.5.2 Mistura de poli(ácido lático)/agente compatibilizante/polipropileno após exposição ao fungo basidiomiceto *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6

Filmes da mistura de PLA/AC/PP, na composição de (75/3/25), foram produzidos por moldagem por compressão e submetidos à exposição ao fungo basidiomiceto *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, por um período de 14, 28 e 60 dias de incubação a 28°C . Optou-se por 60 dias devido à limitação do tempo para o desenvolvimento dos experimentos. As imagens dos filmes poliméricos após este período encontram-se na Figura 39.

O crescimento do fungo sobre os filmes da mistura foi semelhante ao comportamento verificado nos filmes dos polímeros puros, sendo que com tempo de exposição de 60 dias, em comparação a 75 dias anteriormente apresentados na Figura 26 obteve-se maior concentração de micélio nas extremidades do filme.

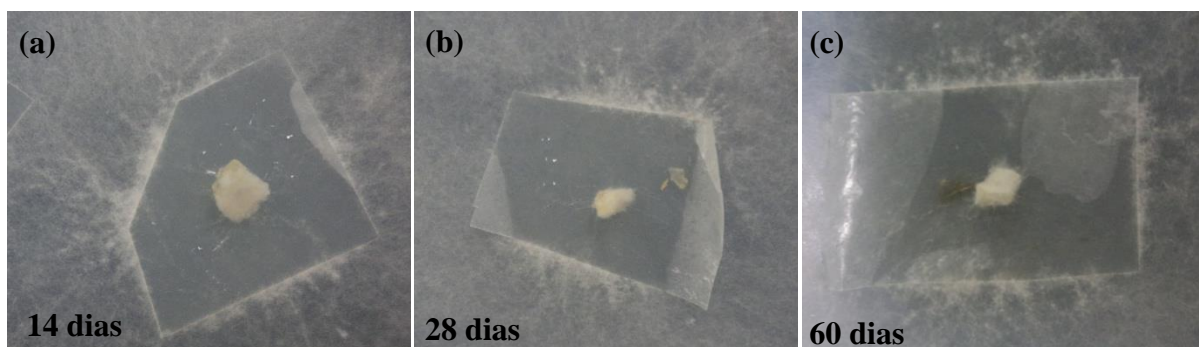


Figura 39 – Imagens do crescimento do fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 sobre os filmes da mistura PLA/AC/PP (75/3/25) com: (a) 14 dias; (b) 28 dias e (c) 60 dias de incubação.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados das médias das massas dos filmes da mistura (75/3/25), antes e após 14, 28 e 60 dias de exposição ao fungo basidiomiceto *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6.

Tabela 7 – Média da massa e percentual de ganho de massa dos filmes da mistura PLA/AC/PP (75/3/25), antes e após 14, 28 e 60 dias de exposição ao fungo basidiomiceto *T. villosa* (Sw) Kreisel 82I.6.

| Fungo | PLA/AC/PP (75/3/25) | | | | | |
|---------------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| | Média da massa dos filmes (mg) | | | | | |
| | 0 | 14 dias | 0 | 28 dias | 0 | 60 dias |
| <i>T. villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 | 79,0 (± 13,6) | 79,4 (± 13,9) | 66,9 (± 15,9) | 67,1 (± 15,9) | 111,9 (± 39,5) | 112,0 (± 39,4) |
| Aumento de massa (%) | 0,5 | | 0,3 | | 0,1 | |

Para o período avaliado foi verificado um aumento de massa nos filmes da mistura de 0,5% em 14 dias, 0,3% em 28 dias e 0,1% em 60 dias de incubação ao fungo. Não foi observada perda de massa para o período avaliado, permanecendo as médias estáveis, comportamento semelhante ao encontrado nos polímeros puros de PLA e PP.

A Figura 40 apresenta as micrografias no MO dos filmes da mistura PLA/AC/PP (75/3/25), após 14, 28 e 60 dias de incubação ao fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6.

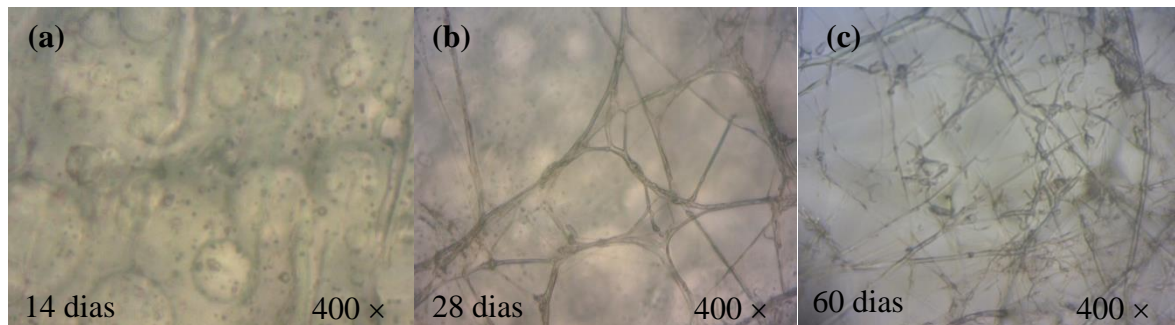


Figura 40 – Micrografias por MO dos filmes da mistura PLA/AC/PP (75/3/25), inoculados com o fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, após: (a) 14 dias; (b) 28 dias e (c) 60 dias de incubação.

Verificou-se nas micrografias dos filmes, micélio do fungo aderido aos mesmos após limpos e secos, destacando-se uma maior aglomeração de micélio nos filmes com 28 e 60 dias de exposição ao fungo.

A Figura 41 apresenta as micrografias dos filmes da mistura PLA/AC/PP (75/3/25), antes e após 14, 28 e 60 dias de incubação ao fungo basidiomiceto *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6. Nas micrografias da Figura 41(a) e (b), com magnitudes originais de 500x e 2000x,

respectivamente, observa-se a superfície dos filmes de forma uniforme, porém com algumas irregularidades, já que são preparados de forma artesanal.

Na Figura 41(c) é apresentada a micrografia do filme da mistura após 14 dias de incubação sendo que não foi observada a presença de micélio do fungo. Após 28 e 60 dias de incubação foi observada quantidade considerável de micélio aderido sobre as extremidades dos filmes, verificado pelas micrografias 41(d) e 41(e), respectivamente, com magnitude original de 500×. Observa-se na micrografia 41(f), com magnitude original de 500×, a colonização do fungo ou a formação de biofilme, destacada na imagem, e na micrografia 41(g), com magnitude original de 2000×, a presença de pequenos orifícios ou microfissuras ocasionados pelas hifas do fungo, destacada na imagem, sendo estas atribuídas a indícios de degradação biológica.

Finalmente, após o período de incubação avaliado, os filmes da mistura polimérica PLA/AC/PP (75/3/25), apresentaram comportamento semelhante aos polímeros puros de PLA e PP exposto ao fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, confirmando os resultados encontrados.

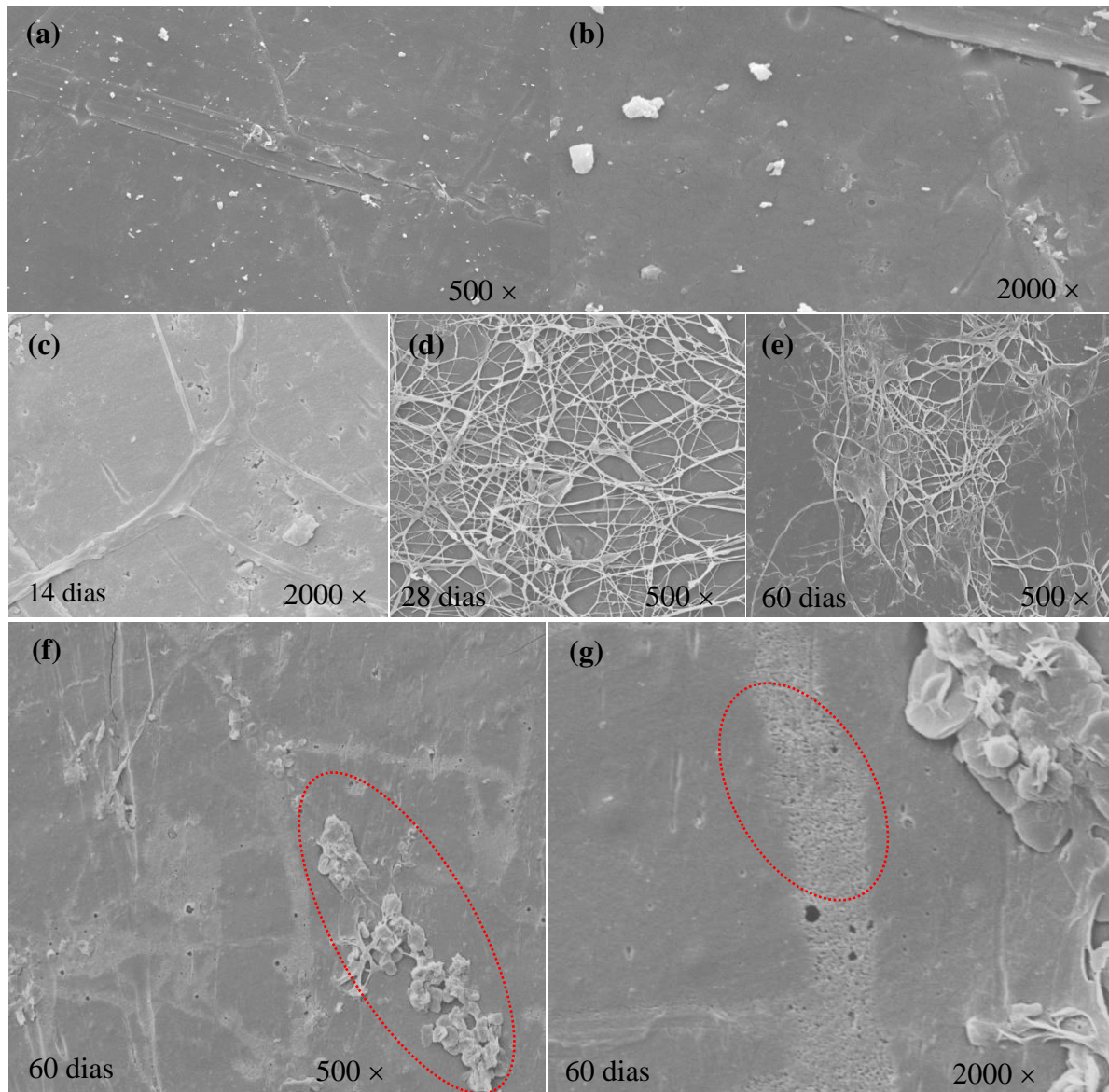


Figura 41 – Micrografias por MEV dos filmes da mistura (75/3/25) com diferentes magnitudes originais: (a, b) sem inoculação do fungo; inoculados com o fungo *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 821.6, após: (c) 14 dias, (d) 28 dias e (e, f, g) 60 dias de incubação.

A Figura 42 apresenta os resultados da análise química por FTIR da mistura (75/3/25) após 14, 28 e 60 dias de incubação. Com 14 e 28 dias de incubação não foi constatada a presença de bandas diferentes do espectro da mistura antes da exposição à degradação biológica, [Figura 22(b) do item 5.3]. Com 60 dias de incubação, verificou-se o surgimento de uma banda, porém com baixa intensidade, destacada no gráfico, na região entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, sendo que esta pode ser atribuída à degradação do PLA referente ao grupo OH do ácido carboxílico (VUYST & DEGEEST, 1999; REZENDE & DUEK, 2003).

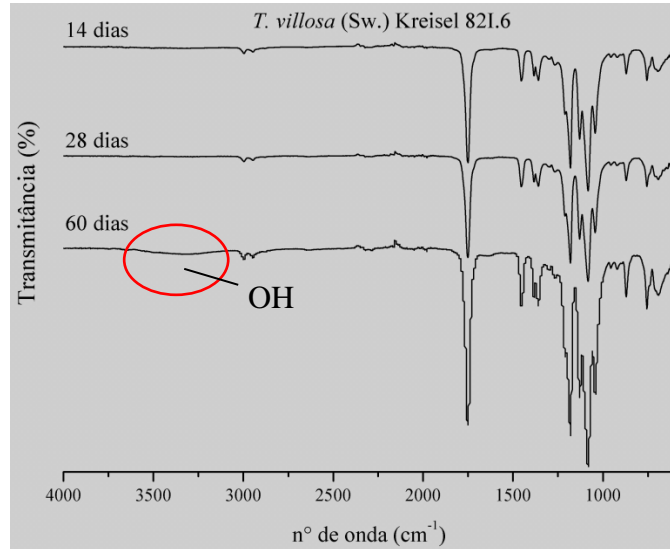


Figura 42 – Espectros por FTIR dos filmes da mistura (75/3/25), inoculados com o fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 após 14, 28 e 60 dias de incubação.

Sendo assim, considerando os resultados obtidos, percebe-se a existência da possibilidade do emprego da mistura polimérica PLA/AC/PP na composição de 75/3/25 no desenvolvimento de materiais com aplicação em indústrias de embalagens, bem como o emprego do fungo basidiomiceto *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 como agente no processo de degradação desta mesma mistura.

5.6 Caracterização do processo de degradação biológica em cultivo líquido do poli(ácido láctico) e do polipropileno

Na Tabela 8 são apresentados os valores das médias da massa inicial e final dos filmes de PLA após 5, 10 e 15 dias de incubação aos extratos preparados com o crescimento dos fungos basidiomicetos *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *A. bull* Ex. Juss. 551.9B. Estes fungos foram selecionados segundo os resultados da técnica do MEV, pelo potencial de degradação que apresentaram nos ensaios realizados em cultivo sólido.

Tabela 8 – Média da massa dos filmes de PLA antes e após 5, 10 e 15 dias de incubação aos extratos preparados com os fungos

| Fungo | PLA | | | | | |
|----------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0 | | 5 dias | | 10 dias | |
| | Massa inicial e final (mg) | | | | | |
| | 0 | 5 dias | 0 | 10 dias | 0 | 15 dias |
| s/fungo | 57,0 ± 18,2 | 57,0 ± 18,0 | 59,6 ± 16,4 | 59,5 ± 16,1 | 66,4 ± 26,1 | 66,4 ± 26,1 |
| 82I.6 | 68,7 ± 31,6 | 68,7 ± 31,4 | 50,6 ± 10,4 | 50,7 ± 10,4 | 48,3 ± 12,9 | 48,3 ± 13,0 |
| 85E.16 | 47,3 ± 24,0 | 47,1 ± 23,8 | 45,7 ± 14,4 | 45,7 ± 14,3 | 79,8 ± 15,5 | 80,0 ± 15,6 |
| 551.9B | 41,0 ± 12,6 | 41,3 ± 12,7 | 40,5 ± 8,1 | 41,0 ± 7,8 | 62,7 ± 9,0 | 62,5 ± 9,0 |

O emprego dos fungos basidiomicetos *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *A. bull* Ex. Juss. 551.9B no processo de degradação biológica em cultivo líquido nos filmes de PLA não apresentaram diferença relevante para o período avaliado, permanecendo as médias da massa estáveis.

Na Figura 43, são apresentadas as imagens obtidas por MEV dos filmes de PLA expostos aos extratos preparados com os fungos nos três períodos avaliados, 5, 10 e 15 dias.

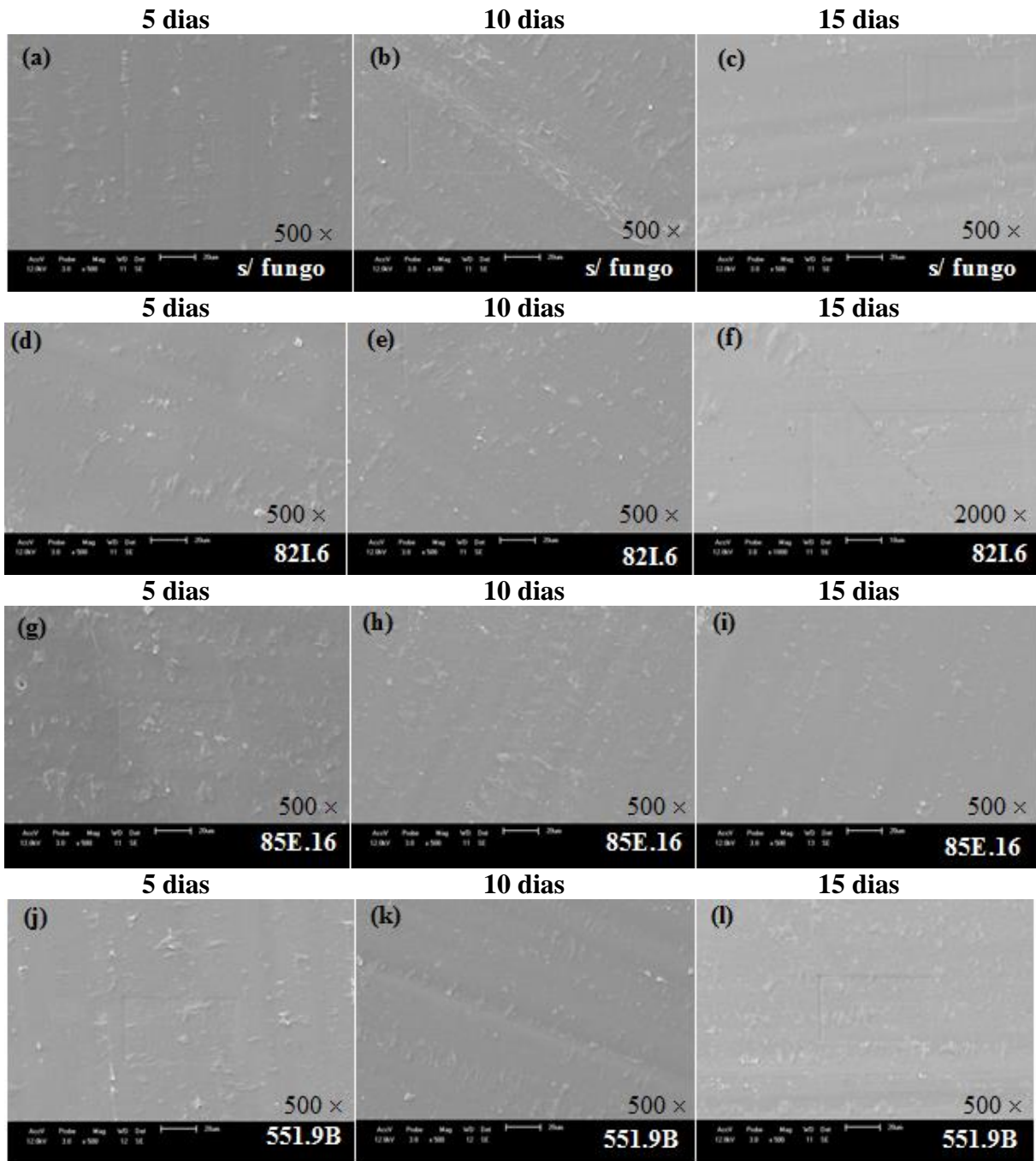


Figura 43 – Micrografias por MEV dos filmes de PLA após incubação de: (a) 5 dias sem fungo; (b) 10 dias sem fungo; (c) 15 dias sem fungo; (d) 5 dias com *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82L.6; (e) 10 dias com *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82L.6; (f) 15 dias com *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82L.6; (g) 5 dias com *Schizophyllum cf. commune* (Fr.) 85E.16; (h) 10 dias com *Schizophyllum cf. commune* (Fr.) 85E.16; (i) 15 dias com *Schizophyllum cf. commune* (Fr.) 85E.16; (j) 5 dias com *Auricularia bull* Ex. Juss. 551.9B; (k) 10 dias com *Auricularia bull* Ex. Juss. 551.9B e (l) 15 dias com *Auricularia bull* Ex. Juss. 551.9B.

Não foi observado, para nenhum período avaliado e extrato produzido pelo fungo inoculado algum indício de degradação nos filmes de PLA, ou seja, uma deformação ou microfissura no filme que possa ser atribuído a degradação perante as enzimas.

A Figura 44 apresenta os espectros com as características químicas do PLA após 5,10 e 15 dias expostos aos extratos preparados com os fungos basidiomicetos *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *A. bull* Ex. Juss. 551.9B nos ensaios realizados em cultivo líquido.

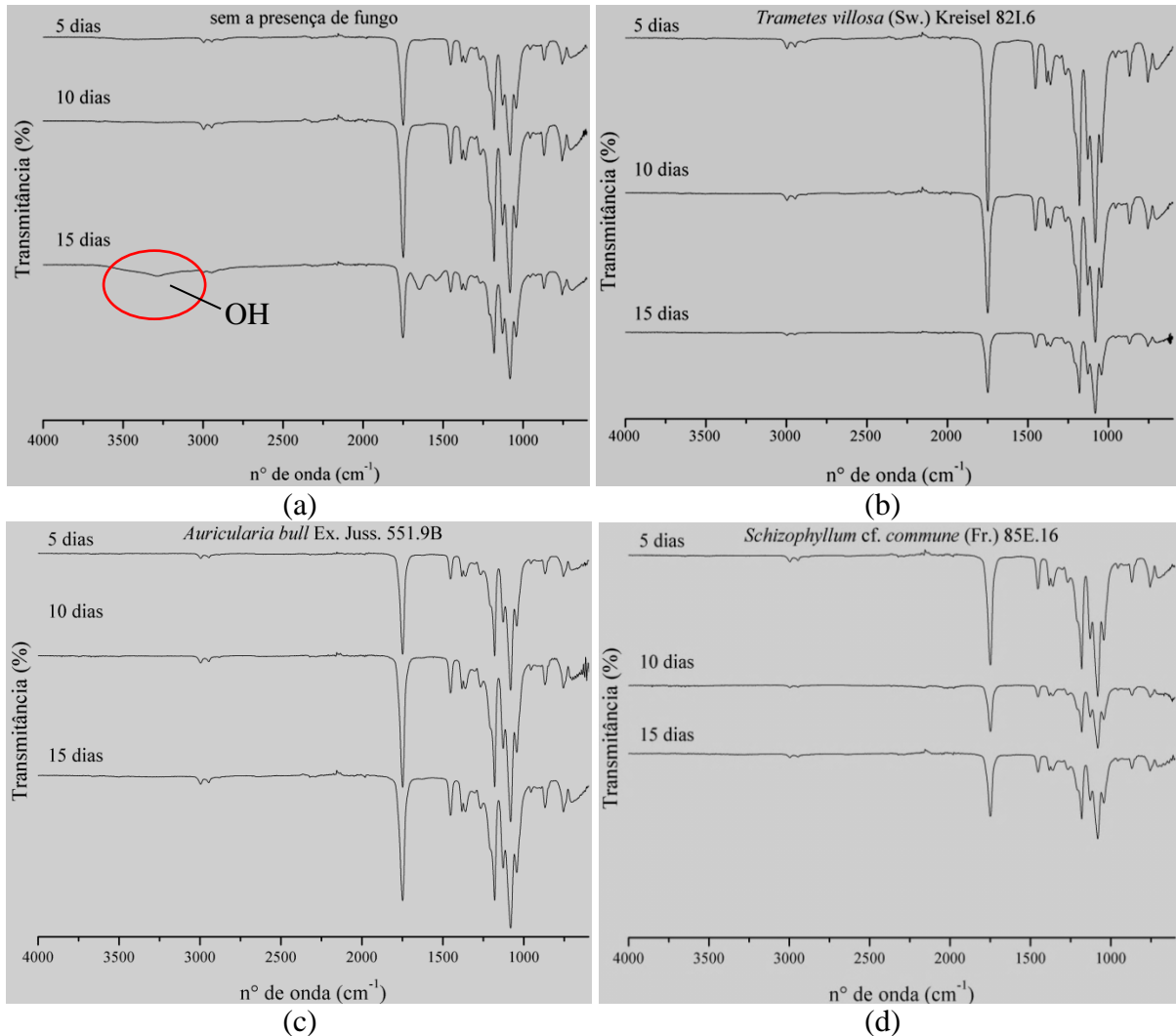


Figure 44 – Espectros por FTIR do PLA após 5,10 e 15 dias de incubação aos extratos preparados com: (a) sem fungo; (b) *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6; (c) *Schizophyllum cf. commune* (Fr.) 85E.16 e (d) *Auricularia bull* Ex. Juss. 551.9B.

Os extratos obtidos do preparo dos caldos com os fungos basidiomicetos *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *A. bull* Ex. Juss. 551.9B não foram eficientes na degradação do PLA no período avaliado, visto que não foram evidenciadas bandas de absorção que possam ser atribuídas a este processo, [Figura 44(b), 44(c) e 44(d)], permanecendo os espectros semelhantes ao PLA puro [Figura 21(b)].

No espectro da Figura 44(a), PLA exposto ao extrato de meio de cultivo sem a inoculação do fungo, foi evidenciada uma nova banda com quinze dias de incubação, destacada no espectro. Esta banda em 3291 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento do grupo OH do ácido carboxílico, indicando produtos de degradação do PLA por hidrólise (ácido láctico e/ou ácido pirúvico) (VUYST & DEGEEST, 1999; REZENDE & DUEK, 2003) favorecido pela presença de água no meio de cultura e proporcionando a degradação por hidrólise do PLA.

Para verificar a presença de enzimas nos extratos obtidos dos caldos preparados sem e com os fungos, as proteínas solúveis totais foram quantificadas e os resultados podem ser visualizados pela Figura 45.

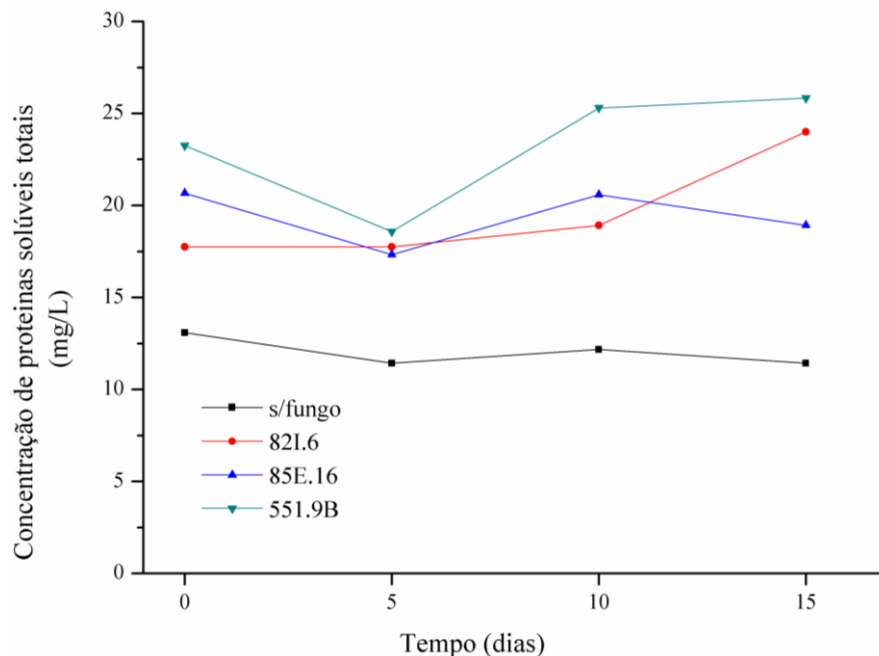


Figura 45 - Concentração das proteínas solúveis totais em (mg.L^{-1}) do cultivo líquido para o PLA na presença dos extratos preparados com: sem fungo; *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6; *Schizophyllum cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *Auricularia bull* Ex. Juss. 551.9B.

Observou-se na Figura 45 a presença de enzimas nos extratos obtidos dos cultivos líquidos preparados com os caldos dos três fungos, visto que apresentaram concentração de proteínas solúveis totais (enzimas) mais elevadas que o cultivo controle (sem presença de enzimas), resultados já esperados.

Dessa forma, as enzimas contidas nos extratos dos três fungos somente não foram eficientes quanto à degradação do PLA, como também se comportaram como um agente inibidor do processo, visto que a degradação ocorreu na amostra controle, Figura 44(a), onde

o extrato consistia apenas meio de cultivo de sais, descrito no item 4.3.4 e sem a inoculação do fungo.

O ácido láctico liberado dos filmes de PLA foi verificado em cromatografia líquida de alta eficiência, sendo os dados obtidos apresentados na Tabela 9. Verificou-se que maiores concentrações de ácido láctico foram detectadas no ensaio onde foi empregado o extrato que consistia de meio de cultivo, mas sem a inoculação do fungo. Para o extrato de *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 verificou-se a presença de ácido láctico, sendo que com o decorrer do tempo houve redução da quantidade do mesmo. Para os outros dois extratos avaliados produzidos por *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 e *A. bull* Ex. Juss. 551.9B, não foi detectada a presença de ácido láctico. Estes dados podem ser devido à presença de enzimas no extrato que degradaram o ácido láctico liberado, visto da sua presença, Figura 45, ou não houve nenhuma ação sobre o filme.

Tabela 9 – Quantificação do ácido láctico liberado dos filmes de PLA com os fungos selecionados para determinação da degradação enzimática.

| Caldo enzimático | PLA Ácido láctico (mg.mL ⁻¹) | | |
|---|--|--------------|--------------|
| | 0 | 10 dias | 15 dias |
| Controle | 0,307 ± 0,02 | 0,378 ± 0,04 | 0,377 ± 0,07 |
| <i>Trametes villosa</i> (Sw.) Kreisel 82I.6 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Schizophyllum cf. commune</i> (Fr.) 85E.16 | 0,269 ± 0,006 | 0,249 ± 0,01 | 0,240 ± 0,02 |
| <i>Auricularia bull</i> Ex. Juss. 551.9B | 0 | 0 | 0 |

Na Tabela 10 são apresentados os valores das médias da massa inicial e final dos filmes de PP, após 5, 10 e 15 dias de incubação ao caldo enzimático preparado com o crescimento do fungo basidiomiceto *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6. Este fungo foi selecionado, pela técnica do MEV, pelo potencial de degradação que apresentou nos ensaios realizados em cultivo sólido.

Tabela 10 – Média da massa dos filmes de PP antes e após 5, 10 e 15 dias de incubação aos extratos sem e com o fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6.

| Fungo | PP | | | | | |
|---------|---------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | 0 | | 5 dias | | 10 dias | |
| | Massa inicial, final (mg) | | | | | |
| s/fungo | 19,1 ± 3,7 | 19,2 ± 3,4 | 13,3 ± 2,7 | 13,6 ± 2,6 | 20,9 ± 6,8 | 18,2 ± 7,4 |
| 82I.6 | 12,5 ± 5,1 | 12,6 ± 5,0 | 15,3 ± 3,6 | 15,3 ± 3,5 | 16,7 ± 6,5 | 16,7 ± 6,5 |

O emprego do fungo basidiomiceto *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 no processo de degradação biológica em cultivo líquido nos filmes de PP não apresentou diferença de massa para o período avaliado, mantendo-se os valores de massa inicial e final para os três períodos avaliados.

Na Figura 46 são apresentadas as imagens obtidas por MEV dos filmes de PP exposto aos extratos nos três momentos avaliados, 5, 10 e 15 dias.

Não foi observado, para nenhum período avaliado e extrato produzido pelo fungo inoculado algum indício de degradação nos filmes de PP, resultados igualmente encontrados para o PLA.

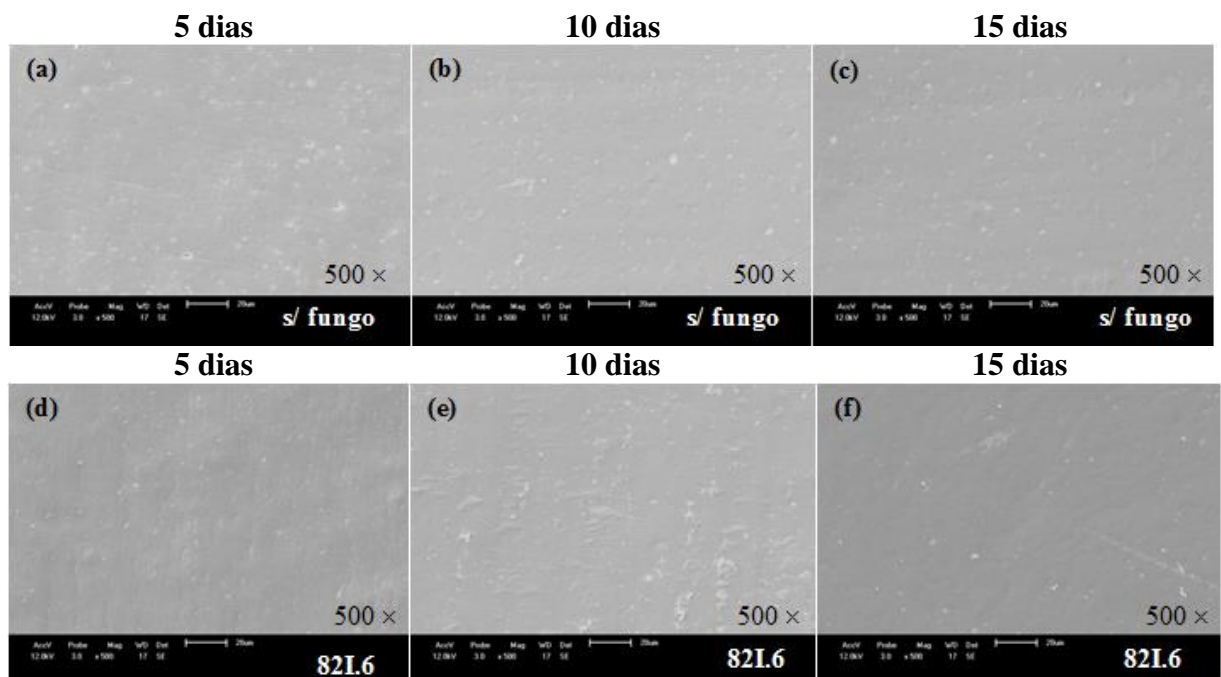


Figura 46 – Micrografias por MEV dos filmes de PP após incubação de: (a) 5 dias sem fungo; (b) 10 dias sem fungo; (c) 15 dias sem fungo; (d) 5 dias com *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6; (e) 10 dias com *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6; (f) 15 dias com *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6.

A Figura 47 apresenta os espectros com as características químicas do PP após 5, 10 e 15 dias expostos aos extratos preparados com o fungo basidiomiceto *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 nos ensaios realizados em cultivo líquido.

Não foram evidenciadas bandas de absorção diferentes das características do próprio polímero PP, Figura 22(a), indicando que não houve processo de degradação, sendo destacados nos espectros ausência da banda de 908 cm^{-1} com a exposição aos extratos sem e com o fungo. Estes resultados já eram esperados.

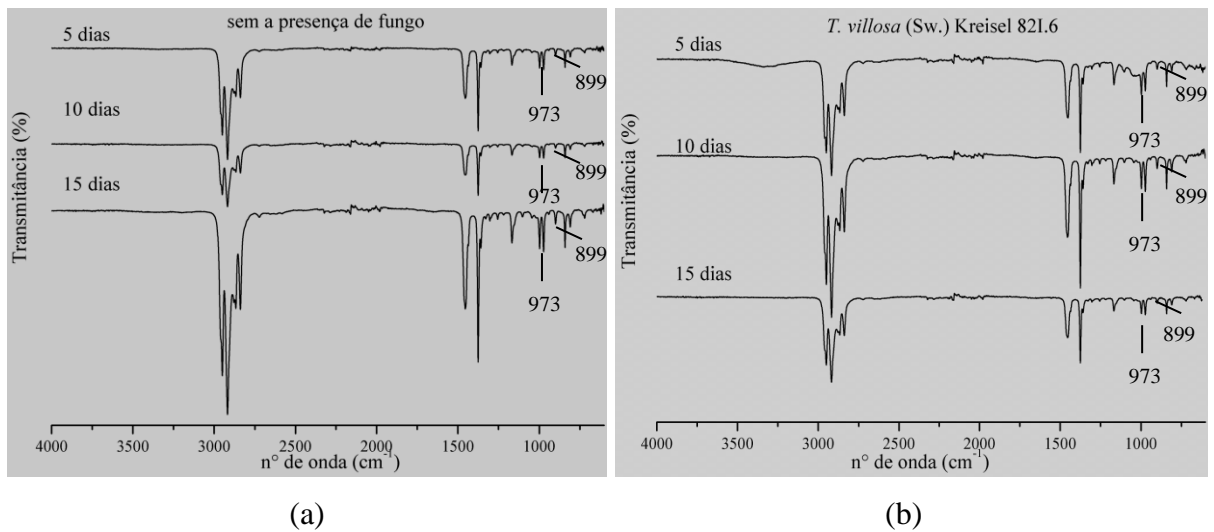


Figura 47 – Espectros por FTIR do PP após 5, 10 e 15 dias de incubação aos extratos: (a) sem fungo e (b) com *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6.

As proteínas solúveis totais dos extratos também foram quantificadas e os resultados podem ser visualizados pelo gráfico da Figura 48. Como resultados, pode-se verificar a presença de enzimas no extrato do fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, na concentração de $17,5\text{ mg.L}^{-1}$ quando comparado ao extrato do meio de cultivo sem o fungo ($7,5\text{-}10\text{ mg.L}^{-1}$).

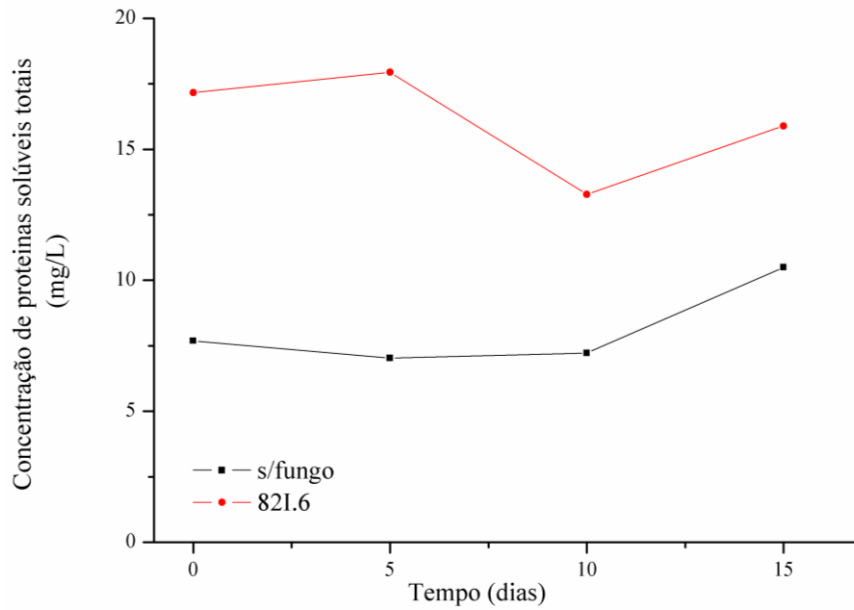


Figura 48 – Concentração das proteínas solúveis totais em ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do cultivo líquido para o polipropileno.

Sendo assim, considerando os resultados obtidos no experimento realizado em cultivo líquido, conclui-se que as enzimas produzidas pelos fungos não foram eficientes no processo de degradação do PLA e do PP, visto que os polímeros não apresentaram alterações de massa e nenhum indício de degradação por MEV. Também não foi observada nenhuma alteração química dos polímeros por FTIR e que possa ser atribuída ao processo de degradação.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades da mistura de poli(ácido láctico) e polipropileno sem e com a presença de agente compatibilizante, bem como a degradação individualmente e das misturas destes pela ação de fungos basidiomicetos. Após a realização deste estudo, as principais conclusões encontram-se a seguir apresentadas:

- Com relação à influência do PP e do agente compatibilizante nas misturas poliméricas com PLA,

As misturas poliméricas produzidas mostraram-se imiscíveis em todas as proporções ensaiadas e o agente compatibilizante a base de polipropileno promoveu pequenas melhorias na interface dos polímeros que constituem a mistura. As propriedades mecânicas da mistura de resistência à tração e módulo de elasticidade mostraram-se inferiores as do PLA. A estabilidade térmica não apresentou mudanças com o aumento do polipropileno na mistura, e o aumento deste promoveu mudança na hidrofília da mistura. O PLA diminuiu sua cristalinidade após processamento e o polipropileno aumentou, atribuído à estrutura química e configuracional de cada polímero.

- Com relação à ação de isolados de fungos basidiomicetos sobre PLA e PP e na mistura PLA/AC/PP (75/3/25),

Os fungos que apresentaram maior potencial de degradação em cultivo sólido do PLA foram o *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *A. bull* Ex. Juss 551.9B e para o PP foi o fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6; evidenciado pela colonização da superfície com remoção de material após 28 e 75 dias de incubação;

O fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 utilizado no processo de degradação em cultivo sólido da mistura PLA/AC/PP (75/3/25) propiciou a identificação de indícios de degradação nos períodos estudados.

- Com relação à degradação biológica do PLA e do PP em caldos enzimáticos de cultivos líquidos empregando os fungos *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6; *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *A. bull* Ex. Juss. 551.9B para o PLA e *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6 para o PP com 5, 10 e 15 dias de incubação,

Não foi evidenciado indícios de degradação do PLA em cultivo líquido com o emprego dos caldos enzimáticos dos fungos *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *S. cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *A. bull* Ex. Juss 551.9B. Não foi observado indícios de degradação do PP em cultivo líquido com o emprego do fungo *T. villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6.

Por fim, conclui-se que os fungos basidiomicetos *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel 82I.6, *Schizophyllum cf. commune* (Fr.) 85E.16 e *Auricularia bull* Ex. Juss 551.9B apresentam potencial para utilização como agentes em processos de degradação biológica do PLA, do PP e sua mistura, podendo ser considerados microrganismos promissores em futuros trabalhos relacionados a processos de biodegradação de polímeros.

REFERÊNCIAS

ASTM - *American Standard for Testing and Methods*

- D638-03: Standard test method for tensile properties of plastics, 2003;
 -----D648-07: Standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load in the edgewise position, 2007;
 -----D790-03: Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastic and electrical insulating materials, 2003;
 -----D792-08: Standard test methods for density and specific gravity (Relative Density) of plastics by displacement, 2008;
 -----D883-12: Standard terminology relating to plastics, 2012;
 -----D1238-10: Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer, 2010;
 -----D3418-08: Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry, 2008;
 -----D5338-98(2003): Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, 2003.

ABDELWAHAB, M.A.; FLYNN, A.; CHIOU, B.S.; IMAM, S.; ORTS, W.; CHIELLINI, E. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA e PHB blends. **Polymer Degradation and Stability**, v.97, p.1822-1828, 2012.

ACHILIAS, D.S.; ROUPAKIAS, C.P.; MEGALOKONOMOS, A.A.; LAPPAS, E.V.; ANTONAKOU. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). **Journal of Hazardous Materials**, v.149 p.536–542, 2007.

AFSHARI, M.; KOTEK, R.; KISH, M.H.; DAST, H.N.; GUPTA, B.S. Effect of blend ration on bulk properties of polypropylene/nylon 6 polyblend fibers. **Polymer**. v.43, p.1331-1341, 2002.

ALARIQI, S.A.S.; PRATHEEP KUMAR, A.; RAO, B.S.M.; SINGH, R.P. Biodegradation of γ -sterilised biomedical polyolefins under composting and fungal culture environments. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.1105-1116, 2006.

ALMEIDA, E. V. R.; SILVA, C. G.; FROLLINI, E. Estudo do efeito da adição de resorcina, celulose e glicerol em filmes de termorrígido fenólico. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Florianópolis, Santa Catarina, 2013.

AMASH, A.; ZUGENMAIER, P. Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber-reinforced polypropylene composites. New York: John Wiley. **Journal of Applied Polymer Science**, v.63, p.1143, 1997.

ARKATKAR, A.; ARUTHELVI, J.; SUDHAKAR, M.; BHADURI, S.; UPPARA, P.V.; DOBLE, M. Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins. **The Open Environmental Engineering Journal**, v.2, p.68-80, 2009.

ARKATKAR, A.; JUWARKAR, A.; BHADURI, S.; UPPARA, P.V.; DOBLE, M. Growth of *Pseudomonas* and *Bacillus* biofilms on pretreated polypropylene surface. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.64, p.530-536, 2010.

- BARBANTI, S. H.; ZAVAGLIA, C. A. C.; DUEK, E. A. R. Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de tecidos. **Polímeros**, v.15, p.13-21, 2005.
- BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v.72, p.248-254, 1976.
- BRANDALISE, R. N. Avaliação da degradação biótica e abiótica da mistura polimérica de polietileno de alta densidade com o poli(álcool vinílico). **Tese de doutorado**. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, **Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS**, 2008.
- CACCIARI, I.; QUATRINI, P.; ZIRLETTA, G.; MINCIONE, E.; VINCIGUERRA, V.; LUPATTELLI, P.; SERMANNI, G.G. Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: physicochemical characterization of metabolites produced. **Applied and Environmental Microbiology**, v.59, p.3695-3700, 1993.
- CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Editora ArtLiber, ABPol – Associação Brasileira de Polímeros, 183 p., 2006.
- CARLILE, M. J.; WATKINSON, S.C. **The Fungi**. 3 ed. London: Academic Press, 482 p., 1996.
- CARVALHO, G. M. X.; MANSUR, H. S.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, p.98-103, 2007.
- CHEN, C. C.; CHUEH, J. K.; TSENG, H.; HUANG, H. M.; LEE, S.Y. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**, v.24, p.1167-1173, 2003.
- CHENG, S.; LAU, K.-T.; LIU, T.; ZHAO, Y.; LAM, P.-M.; YIN, Y. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA Green composites. **Composites: Part B**, v.40, p.650-654, 2009.
- CHOUDHARY, P.; MOHANTY, S.; NAYAK, S.K; UNNIKRIISHNAN, L. Poly(L-Lactide) Popypropylene Blends: Evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics. **Journal of Applied Polymer Science**, v.121, p.3223-3237, 2011.
- DE PAOLI, M.A. **Degradação e estabilização de polímeros**. Editora Artliber Publishers, São Paulo, 221 p., 2009.
- DRUMRIGHT R.E., GRUBER P.R., HENTON D.E. Polylactic acid technology. **Advanced Materials**, v.12, p.1841-1846, 2000.
- FECHINE, G. J. M. A era dos polímeros biodegradáveis. **Revista Plástico Moderno**, v.423, p.28-38, 2010.
- FENG, N.; SONG, X. Study on the morphology and properties of PP/PLA blends. **Plastic Science Technology**, v.5, p.28-33, 2006.

- FLEMMING, H. C. Relevance of biofilms for biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer Degradation and Stability**, v.59, p.309-315, 1998.
- FORTUNATI, E.; ARMENTANO, L.; LANNONIA, A.; KENNY, J.M. Development and thermal behavior of ternary PLA matrix composites. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.2200-2206, 2010.
- FREIRE, D. L. C.; MÁS, B. A.; MESSIAS, A. D.; ARAGONES, A.; BARBO, M. L. P.; DUEK, E. A. R. In: **6th Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**, Gramado. Anais: Fundação de Apoio da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p.97, 2010.
- FUKUZAKI, H.; YOSHIDA, M.; ASANO, M.; KUMAKURA, M. Synthesis of copoly (D, L-lactic acid) with relative low molecular weight and in vitro degradation. **European Polymer Journal**, v.25, p.1019–1026, 1989.
- GABOARDI, F. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e de biodegradação de blendas de PHB e PEBD com e sem aditivos pró-oxidantes. **Dissertação de Mestrado**. Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Engenharia e Ciência dos Materiais, **Universidade São Francisco, Itatiba-SP**, 2007.
- GARLOTTA, D. A literature review of poly(lactic acid). **Journal Polymers Environment**, v.9, n.2, p.63-84, 2002.
- GILAN, I.; HADAR, Y.; SERIAN, A. Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.65, p.97-104, 2004.
- GOTOH, K.; NAKATA, Y.; TAGAWA, M.; TAGAWA, M. Wettability of ultraviolet excimer-exposed PE, PI and PTFE films determined by the angle measurements. **Colloids and Surfaces A**, v.224, p.165-173, 2003.
- GU, J. D. **Microbial deterioration and degradation of polymeric materials**. in: Review (Ed). The uhlig corrosion handbook, 2nd, Edition, Wiley, New York, p. 439-460, 2000.
- GUERRICA-ECHEVARRIA, G.; EGUIAZABAL, J.; NAZABAL. Influence of compatibilization on the mechanical behavior of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene-octene) blends. **European Polymer Journal**. v.43, p.1027-1037, 2007.
- GUPTA, B.; REVAGADE, N.; HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: an overview. **Progress in Polymer Science**, v.32, p.455-482, 2007.
- HADAD, D.; GERESH, S.; SIVAN, A. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. **Journal of Applied Microbiology**, v.98, p.1093-1100, 2005.
- HALIMATUDAHLIANA, H.I; NASIR, M. The effect of various compatibilizers on mechanical properties of polystyrene/ polypropylene blend. **Polymer Testing**, v.21, p.163-170, 2002.

- HAN, C. C.; YAO, Y.; ZHANG, R.; HOBBIE, E. K. Effect of shear flow on multicomponent polymer mixtures. **Polymer**, v.47, p.3271-3286, 2006.
- HIGUCHI, T. Mechanisms of lignin degradation by lignin peroxidase and laccase of white-rot fungi. In.: Lewis, N. G.; Paice, M. G. (Ed.). Biogenesis and biodegradation of plant cell polymers.: American Chemical Society: p.482-502, **ACS Symposium Series**, **399**, Washington, USA, 1989.
- HO, C. H.; WANG, C. H.; LIN, C. I.; LEE, Y. D. Synthesis and characterization of TPO-PLA copolymer and its behavior as compatibilizer for PLA/TPO blends. **Polymer**, v.49, p.3902-3910, 2008.
- HOFRICHTER, M. Lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). **Enzyme and Microbial Technology**, v.30, p.454-466, 2002.
- KHAN, S.A.; A, S.A.; WONG, K.C.; GORGA, R.E. Structure, molecular orientation, and resultant mechanical properties in core/ sheath poly(lactic acid)/polypropylene composites. **Polymer**, v.53, p.791-800, 2012.
- KIM, W.N; YOO, T.W.; YOON, H.G.; CHOI, S.J.; KIM, M.S.; KIM, Y.H. Effects of compatibilizers on the mechanical properties and interfacial tension of polypropylene and poly(lactic acid) blends. **Macromolecular Research**, v.18, n.6, p.583-588, 2010.
- KONING, C.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C.; JÉRÔME, R. **Progress Polymer Science**, v.23, p.707-757, 1998.
- LAZAREVIC, D.; AOUSTINA, E.; BUCLET, N.; BRANDT, N. Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective. **Resources, Conservation and Recycling**, v.55 p.246–259, 2010.
- LEE, H.S.; KIM, J.D. Effect of a hybrid compatibilizer on the mechanical properties and interfacial tension of a ternary blend with polypropylene, poly(lactic acid), and a toughening modifier. **Polymer Composites**, v.33, p.1154-1161, 2012.
- LEE, S. Y.; CHOI, J. Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*. **Polymer Degradation and Stability**. v.59, p.387-393, 1998.
- LEE, S.H.; WANG, S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite whit bio-based coupling agent. **Composites Part A**. v.38, p.1517-1524, 2007.
- LI, H.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; YANG, B.; WEI, Y. Stable biocompatible cross-linked fluorescent polymeric nanoparticles based on AIE dye and itaconic anhydride. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.121, p.347-353, 2014.
- LIM, L.T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v.33, p.820-852, 2008.

- LIPATOV, Y. S. Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids. **Progress in Polymer Science**, v.27, p.1721-1801, 2002.
- LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M. SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.E. Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques. **Chemosphere**, v.73, p.429-442, 2008.
- MACHADO, K. M. G.; MATHEUS, D. R.; MONTEIRO, R. T. R.; BONONI, V. L. R. Biodegradation of pentachlorophenol by tropical basidiomycetes in soils contaminated with industrial residues. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.21, p.297-301, 2005.
- MANDELS, M.; REESE, E.T. Induction of cellulase in *Trichoderma viride* as influenced by carbon source and metals. **Journal Bacteriology**, v.73, p.269-278, 1957.
- MARTINEZ, J.M.M. **Adhesión y Unions Adhesivas**, Universidade de Alicante, Laboratório de Adhesión y Adhesivos, Alicante, Espanha, 1998.
- MATHEUS, D. R.; BONONI, V. L. R.; MACHADO, K. M. G. Biodegradation of hexachlorobenzene by basidiomycetes in soil contaminated with industrial residues. **World Journal of Microbiology & Biotechnology** v.16, p.415-421, 2000.
- MOREIRA-NETO, S. L. Enzimas ligninolíticas produzidas por *Psilocybe castanella* CCB444 em solo contaminado com hexaclorobenzeno. **Dissertação de Mestrado. Instituto de Botânica, São Paulo**, 124p, 2006.
- NAMPOOTHIRI, M.K., NAIR N.R., JOHN R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v.101, p.8493-8501, 2010.
- NATTA, G.; PINO, P.; MAZZANTI, G.; GUANNINI, U.; MANTICA, E.; PERALDO, M. The nature of some soluble catalysts for low pressure ethylene polymerization. **Journal of Polymer Science**. v.26, p.120-123, 1957.
- NORTERMANS, S.; DORMANS, J.; MEAD, G. C. Contribution of surface attachment to the establishment of microorganisms in food processing plants. In review, **Biofouling**, v.5, p.1-16, 1991.
- OKADA, W. S. Otimização da produção de inóculo fúngico de *Psilocybe castanella* CCB 444 para biorremediação de solos. **Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo**. 138 p. 2010.
- OLIVEIRA, R.V.B; FERREIRA, C.I.; PEIXOTO, L.J.F.; BIANCHI, O.; SILVA, P.A.; DEMORI, R.; SILVA, R.P.; VERONESE, V.B. Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.23, p. 91-96, 2013.
- OMONOV, T.S.; HARRATS, C.; MOLDENAERS, P.; GROENINCKX, G. Phase continuity detection and phase inversion phenomena in immiscible polypropylene/polystyrene blends with different viscosity ratios. **Polymer**, v.48, p.5917-5927, 2007.

- PACHEKOSKI, W. M. Desenvolvimento de blendas poliméricas do polímero biodegradável poli-hidroxitirato (PHB) com polipropileno (PP). 2001. 134f. **Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2001.**
- PACI, M.; LA MANTIA, F. P. Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate. **Polymer Degradation and Stability**. v.63, p.11-14, 1999.
- PANG, Y. X.; JIA, D. M.; HU, H. J.; HOURSTON, D. J.; SONG, M. Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends. **Polymer**. v.41, p.357-365, 2000.
- PATRÍCIO, T.; BÁRTOLO, P. Thermal stability of PCL/PLA blends produced by physical blending process. **Procedia Engineering**, v.59, p.292-297, 2013.
- PAUL, D.R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. **Polymer Blends in:** Encyclopedia of polymer science and engineering. New York: Wiley, v.12, p.399, 1998.
- PRANAMUDA, H.; TOKIWA, Y. Degradation of poly (l-lactide) by strains belonging to genus *Amycolatopsis*. **Biotechnology**, v.21, p.901–905, 1999.
- PRANAMUDA, H.; TOKIWA, Y.; TANAKA, H. Polylactide degradation by an *Amycolatopsis* sp. **Applied Environmental Microbiology**, v.63, p.1637-1640, 1997.
- QIN, L.; QIU, J.; LIU, M.; DING, D.; SHAO, L.; LÜ, S.; ZHANG, G.; ZHAO, Y.; FU, X. Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). **Chemical Engineering Journal**, v.166, p.772-778, 2011.
- RAGHAVAN, D. Characterization of biodegradable plastics polymer-plastics technology and engineering. **Polymer Plastic Technology Engineering**. v.34, p.41-63, 1995.
- REDDY, N.; NAMA, D.; YANG, Y. Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.33-241, 2008.
- REZENDE, C. A.; DUEK, E. Blendas de poli(ácido láctico-co-ácido-glicólico)/ poli(ácido láctico): degradação in vitro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, p.36-44, 2003.
- ROSA, D.S.; FILHO, P.R. **Biodegradação um ensaio com polímeros**, Editora Moara, Bragança Paulista, SP, 111 p., 2003.
- ROTHSCHILD, N.; NOVOTNY, C.; SASEK, V.; DOSORETZ, C. G. Ligninolytic enzymes of the fungus *Irpex lacteus* (*Polyporus tulipiferae*): isolation and characterization of lignin peroxidase. **Enzyme and Microbiology Technology**, v.31, p.627-633, 2002.
- SHAH, A. A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v.26, p.246-265, 2008.

- SHANKS, R.A.; YU, L.; LI, J. Polypropylene-polyethylene morphology controlled by time-temperature-miscibility. **Polymer**, v.41, p.2133-2139, 2000.
- SHUYING, G. Studies on the rheological behaviors of polylactide and its copolymers and blends. **Polymer Materials Science Engineering**, v.7, p.224-232, 2005.
- SIMONOSKI, F. Biomaterials Tutorial - Poly (lactic acid) PLA and Poly (glycolic acid) PGA. **University of Washington Engineered Biomaterials**. Disponível em: <http://www.uweb.engr.washington.edu/research/tutorials/plagla.html>. Acessado em 20 de junho de 2013.
- SOLARSKI, S.; FERREIRA, M.; DEVAUX, E. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. **Polymer Communication**, v.46, p.11187-12032, 2005.
- STOCLET, G.; SEGUELA, R.; LEFEBVRE, J. Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: Polylactide/polyamide11. **Polymer**, v.52, p.1417-1425, 2011.
- SUDHAKAR, M.; DOBLE, M.; SRIYUTHA, M.P.; VENKATESAN, R. Marine microbe mediated biodegradation of low and high density polyethylenes. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.61, p.203-213, 2008.
- TOMITA, K.; KURAKI, Y.; NAGAI, K. Isolation of thermophiles degrading poly (L-lactic acid). **Journal Bioscience Bioengineering**, v.87, p.752-755, 1999.
- TORRES, A.; LI, S.; ROUSSOS, S.; VERT, M. Screening of microorganisms for biodegradation of poly (lactic acid) and lactic acid-containing polymers. **Applied Environmental Microbiology**, v.62, p.2393-2397, 1996.
- TUOMELA, M.; VIKMAN, M.; HATAKKA, A.; ITAVAARA, M. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. **Bioresource Technology**, v.72, p.169-183, 2000.
- UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Munich, Viena, Hanser Publishers, New York, p.1-27, 1990.
- VAN DEN OEVER, M.J.A.; BECK, B.; MÜSSIG, J. Agrofibre reinforced poly(lactic acid) composites: Effect of moisture on degradation and mechanical properties. **Composites: Part A**, v.41, p.1628-1635, 2010.
- VANIN, M.; SANTANA, C.C.; TORRIANI, I.L.; PRIVELIC, T.; DUEK, E.A.R. Estudo da degradação “in vitro” de blendas de poli (b-hidróxibutirato) (PHB) / poli (l-ácido láctico) (PLLA) na forma de filmes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, p.187-193, 2004.
- VILAPLANA, F.; STRÖMBERG, E.; KARLSSON, S. Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.95, p.2147-2161, 2010.

- VUYST, L. D.; DEGEEST, B. Heteropolysaccharides from lactic acid bacteria. **FEMS Microbiology Reviews**, v.23, p.153-177, 1999.
- ZABISKY, R. C. M.; CHAN, W.; GLOOR, P. E.; HAMIELEC, A. E. A kinetic model for olefin polymerization in high pressure tubular reactors: a review and update. **Polymer**, v.33, p.2243-2262, 1992.
- ZENKIEWICZ, M.; RICHERT, A.; MALINOWSKI, R.; MORACZEWSKI, K. A comparative analysis of mass losses of some aliphatic polyester upon enzymatic degradation. **Journal Polymer Testing**, v.32, p.209–214, 2013.
- WALDMAN, W.R.; DE PAOLI, M.A. Influence of compatibilizer on blends degradation during processing. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.23, p.7-12, 2013.
- WEIR, N.A.; BUCHANAN, F.J.; ORR, J.F.; FARRAR, D.F.; BOYD, A. Processing, annealing and sterilization of poly-L-lactide. **Biomaterials**, v.25, p.3939-3949, 2004.
- WESENBERG, D.; KYRIAKIDES, I.; AGATHOS, S. N. White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents. **Biotechnology Advances**, v.22, p.161-187, 2003.
- WILES, D.M.; SCOTT, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.1581 -1592, 2006.
- YEW G.H.; MOHD YUSOF A.M.; MOHD ISHAK Z.A.; ISHIAKU U.S. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. **Polymer Degradation and Stability**, v.90, p.488-500, 2005.
- YU, T.; REN, J.; LI, S.; YUAN, H.; LI, Y. Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. **Composites: Part A**, v.41, p.499-505, 2010.