

JULIANA REGINA KLOSS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANOS
BIODEGRADÁVEIS À BASE DE POLI(ϵ -CAPROLACTONA)DIOL**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química – Área de Concentração Química Orgânica, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki

Co-orientador: Profa. Dra. Leni Akcelrud

CURITIBA

2007

Kloss, Juliana Regina

Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ϵ -caprolactona) / Juliana Regina Kloss. - Curitiba, 2007.
203 f.

Orientadora: Sônia Faria Zawadzki

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Poliuretano - Biodegradação. I. Zawadzki, Sonia Faria. II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 668.4239

Os resultados desta Tese foram parcialmente publicados nos seguintes artigos:

“Poly(ester urethane)s with polycaprolactone soft segments: a morphological study”

Juliana R. Kloss, Marilda Munaro, Gabriel P. de Souza, Joseane V. Gulmine, Shu-Hui Wang, Sônia Faria Zawadzki and Leni Akcelrud.

Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, **40**, 4117-4130, (2002).

“Polycaprolactone based biodegradable polyurethanes”

Shu-Hui Wang, Luiziana F. Silva, Juliana R. Kloss, Marilda Munaro, Gabriel Pinto de Souza, M.Alice Wada, J. Gregório C. Gomez, Sônia Faria Zawadzki and Leni Akcelrud.

Macromolecular Symposia, **197**, 255-264, (2003).

“Correlação entre propriedades mecânicas e parâmetros estruturais de poliuretanos à base de poli(ϵ -caprolactona)”

Juliana Kloss, Caroline Bugay, Shu-Hui Wang, Leni Akcelrud e Sônia Faria Zawadzki.

Polímeros: Ciência e Tecnologia, **15**, 01, 1-5, (2005).

“Polyurethanes elastomers based on poli (ϵ -caprolactone) diol: biodegradation evaluation”

Juliana Kloss, Fernanda S. M. de Souza, Edilsa R. da Silva, Jair Alves Dionísio, Leni Akcelrud and Sônia Faria Zawadzki

Macromolecular Symposia, **254**, 651-656, (2006).

*A Deus e à minha maravilhosa família,
em especial, Weber e meus pais
Dirceu e Alda.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente a todos que, com boa intenção, colaboraram para a realização e finalização deste trabalho.

Agradeço de maneira muito especial, à Profa. Dra. Sônia Faria Zawadzki, pela orientação em todas as etapas da minha vida acadêmica, pelos ensinamentos e confiança ao longo dos anos.

À Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin, ao Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa, à Profa. Dra. Nádia Krieger e à Profa. Dra. Beatriz Helena L. N. Sales Maia, pela preciosa contribuição como membros componentes da Banca Examinadora.

Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, à Profa. Dra. Maria Aparecida Biason Gomes, à Profa. Dra. Shu Hui Wang e ao Prof. Dr. Rodrigo Oréfice, que prontamente aceitaram o convite para membros suplentes da Banca Examinadora.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

Ao Laboratório de Polímeros Sintéticos (LABPOL) – Departamento de Química e à Universidade Federal do Paraná.

Ao Laboratório de Análise Térmica, da Universidade Federal do Sergipe, sob a responsabilidade da Profa. Dra. Eunice F. S. Vieira.

Ao Laboratório de Materiais, do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC).

À Profa. Dra. Shu Hui Wang e ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade de São Paulo.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.

Ao Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Campus Agrárias da Universidade Federal do Paraná, em particular ao Prof. Dr. Jair Alves Dionízio, por todo acompanhamento e orientação nas análises de biodegradação no solo.

Ao Laboratório de Microbiologia do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (Universidade Tecnológica do Paraná), sob o acompanhamento da Profa. Dra. Edilsa R. da Silva, em especial à Fernanda S. M. de Souza, por toda a ajuda na parte da análises de biodegradação com o fungo.

Ao Grupo de Desenvolvimento de Técnicas Avançadas para o Tratamento de Resíduos – Tecnotrater – especialmente, ao Prof. Dr. Patrício Peralta Zamora e à Ms. Gilcélia Cordeiro, pelo auxílio na utilização das Ferramentas Quimiométricas que foram empregadas no tratamento dos dados após a biodegradação das amostras.

Ao Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutores (LMPCC) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (UFRJ), em especial à Soraia

Zaioncz e à Profa. Dra. Bluma Guenther Soares, pelas análises termodinâmico-mecânicas.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Polímeros Sintéticos, Reinaldo, Tiago, Paulo Vitor, Patrícia, Josiane, Carlos, Heveline, Cláudio, Janylson, Reverso, Rafael, professores Ronilson e Cida e também aos que já passaram por lá e continuam presentes: Rodrigo, Soraia, André, Márcia, Jefferson, Fabiana, Magda, Cássia, Gustavo, Cleverton, Scheyla, Maria Carolina, Michael, Arnaldo, Emanuelle, Vitor, Beatriz e Caroline pela união, força e pela vibração em relação a esta jornada.

Às amigadas que se fizeram na graduação e permanecem até hoje, Kely de Souza, Mariane Schnitzler, Denis Bornatowski e Scheyla Zeck Ferreira.

Às amigadas que considero especiais: Kelen, Júlio, Anna, Marco Grassi, Helena, Aldair, Sival, Família Franck (Nilo, Dilza, Pedro Henrique, Hanny, Patrícia, Júnior, Marcelo), Adriano, Bárbara, Elisabeth, Edu, Ana, Margarete, Thiago, Vinícius, Erica, Eduardo, Ivy, Raquel e Eloir.

Às amigadas dos cursos de dança folclórica, do Educativo, da Universidade Estadual de Ponta Grossa e aos componentes do Grupo Folclórico Germânico *Alte Heimat*.

Aos professores e colegas de Curso de Química e da Pós-graduação e aos demais colegas do departamento, pois juntos trilhamos uma etapa importante de nossas vidas.

À coordenação da Pós-graduação em Química, em especial à Profa. Dra. Jaisa Fernandes, ao Prof. Dr. Marco Grassi, ao Prof. Dr. Luiz Ramos e ao Prof. Dr. Ronilson Barbosa.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial ao Marcelino, Selma, Diel, Juni, Priscila, Paulo e Neuza.

Aos queridos amigos, pelo apoio, companheirismo e amizade: Rodrigo Soares Ferreira, Reinaldo Morita, Soraia Zaioncz, Sônia Zawadzki e Danielle Schnitzler.

À grande amiga Michela Cavilha, que esteve sempre presente em todas as horas, pelo ombro amigo, pelas palavras de apoio e carinho.

À minha admirável e espetacular família, em especial, Weber, meus pais Dirceu e Alda, vó Floriana, Rogerio, Christine, Pedro e Lídia, pela confiança, motivação e apoio, sem os quais a realização deste trabalho não teria sido possível.

*“Se existe uma forma
de fazer melhor, descubra-a”.*
(Thomas Edison)

*“Saber não é suficiente, devemos aplicar.
Desejar não é suficiente, devemos fazer”.*
(Johann Wolfgang von Goethe)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xx
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xxii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxv
RESUMO	xxvi
ABSTRACT	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	1
1.2 O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	4
1.3 PANORAMA HISTÓRICO E ATUAL DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS	8
1.4 BIODEGRADAÇÃO DE POLIURETANOS	21
1.4.1 A Classe de Poliuretanos	21
1.4.2 Mercado de Poliuretanos	23
1.4.3 Matérias-Primas	26
1.4.3.1 Isocianatos	26
1.4.3.2 Polióis	28
1.4.3.3 Extensores de cadeia e agentes de ligação cruzada	29
1.4.4 Obtenção dos Poliuretanos	30
1.4.5 Poliuretanos Elastoméricos	33
1.4.6 Mecanismos de Biodegradação de Poliuretanos	38
1.5 OS FUNGOS COMO AGENTES DE BIODEGRADAÇÃO	44
1.5.1 Fungos do gênero <i>Pleurotus</i>	48
1.6 MICRORGANISMOS DO SOLO	50
2 OBJETIVOS	55
2.1 OBJETIVO GERAL	55
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	55
3 MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1 REAGENTES E SOLVENTES	56
3.2 EQUIPAMENTOS	59

3.3 CÁLCULOS PARA OBTENÇÃO DOS POLIURETANOS	59
3.3.1 Cálculos para as Quantidades de Isocianato e Extensor ou Agentes de Ligação Cruzada Utilizados nas Reações	59
3.3.2 Cálculo do Teor de Segmento Rígido (X)	62
3.4 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A PREPARAÇÃO DOS POLIURETANOS	63
3.4.1 Obtenção do Poliuretano (PU)	63
3.4.2 Obtenção do Segmento Rígido (SR)	65
3.4.3 Caracterização Estrutural dos Poliuretanos	66
3.4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	66
3.4.4 Análise do Comportamento Térmico e Morfológico dos Poliuretanos	67
3.4.4.1 Análise termodinâmico-mecânica (DMA)	67
3.4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)	67
3.4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	68
3.4.4.4 Difração de raios-X (DRX)	68
3.4.4.5 Microscopia ótica (MO)	69
3.4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	69
3.4.5 Caracterização do Segmento Rígido	70
3.4.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	70
3.4.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)	70
3.4.5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	71
3.4.5.4 Difração de raios-X (DRX).....	71
3.4.6 Ensaio da Biodegradação	72
3.4.6.1 Utilizando o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i>	72
3.4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) após a biodegradação	74
3.4.6.3 Microscopia ótica do fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i>	74
3.4.6.4 Biodegradação no solo	75
3.4.7 Análise do Solo	77
3.4.7.1 Avaliação da densidade populacional de bactérias e fungos no solo.....	77
3.4.7.2 Análise física e química do solo	79
3.4.8 Perda de Massa das Amostras	79

3.4.9 Análise Estatística	80
3.4.10 Análise de Componentes Principais (PCA)	81
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1 REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO POLIURETANO	82
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS POLIURETANOS	84
4.3 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO e MORFOLÓGICO DOS POLIURETANOS	89
4.3.1 Análise Termodinâmico-Mecânica (DMA)	89
4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	92
4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	96
4.3.4 Análise por Difração de Raios-x	98
4.3.5 Microscopia Ótica	103
4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	104
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO SEGMENTO RÍGIDO	106
4.4.1 Reações de Obtenção do Segmento Rígido Linear.....	106
4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	107
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	109
4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	110
4.4.5 Difração de Raios-X (DRX)	111
4.5 ANÁLISE DA BIODEGRADAÇÃO	113
4.5.1 Avaliação da biodegradação utilizando o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i>	114
4.5.1.1 Em fase sólida	114
4.5.1.2 Microscopia ótica e eletrônica de varredura do fungo após o ensaio em fase sólida	118
4.5.1.3 Em fase líquida	120
4.5.2 Biodegradação no Solo	122
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DA PERDA DE MASSA	127
4.7 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS POLIURETANOS APÓS OS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO	129
4.7.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	129

4.8 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO e MORFOLÓGICO APÓS OS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO	139
4.8.1 Análise Termodinâmico-Mecânica (DMA)	139
4.8.2 Análise Termogravimetria (TGA)	141
4.8.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	145
4.8.4 Difração de Raios-X (DRX)	149
4.8.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	155
5 CONCLUSÕES	160
REFERÊNCIAS	162
ANEXOS	179

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Degradação de um polímero genérico através de vários processos	5
Figura 2 – Usos do Ecoflex®	12
Figura 3 – Ecobras: plástico de fonte renovável e compostável	13
Figura 4 – Foto das embalagens da empresa RES Brasil	14
Figura 5 – Poliuretano genérico	22
Figura 6 – Consumo de poliuretano por segmento na América Latina.....	24
Figura 7 – Consumo de poliuretano por segmento no Brasil	25
Figura 8 – Reação de obtenção do pré-polímero	31
Figura 9 – Reação de formação do poliuretano linear	32
Figura 10 – Reação de formação do poliuretano com ligações cruzadas	33
Figura 11 – Ilustração dos segmentos flexíveis e rígidos nos poliuretanos segmentados	35
Figura 12 – Representação da separação de fases nos poliuretanos	36
Figura 13 – Representação da mistura de fases nos poliuretanos.....	37
Figura 14 – Mecanismo de biodegradação da poli(ϵ -caprolactona) (PCL)	41
Figura 15 – Proposta de biodegradação de um composto uretânico-modelo por <i>Exophila jeanselmei</i>	42
Figura 16 – Síntese enzimática e reciclagem química de poliuretanos biodegradáveis	43
Figura 17 – Fungos unicelulares (leveduras)	45
Figura 18 – Fungos pluricelulares (filamentosos ou bolores)	45
Figura 19 – <i>Pleurotus</i> – fungo que causa a podridão branca da madeira	48
Figura 20 – Ilustração da aparelhagem utilizada para a reação de obtenção do pré-polímero dos poliuretanos sintetizados	64
Figura 21 – Evaporador rotatório utilizado para a segunda etapa da reação de obtenção do poliuretano	65
Figura 22 – Ilustração do ensaio de biodegradação com o fungo <i>Pleurotus sajor- caju</i> em fase sólida	73
Figura 23 – Ilustração do ensaio de biodegradação utilizando o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> em fase líquida	74
Figura 24 – Amostras preparadas para o ensaio no solo	76

Figura 25 – Análise de biodegradação de poliuretanos e de poli(ϵ -caprolactona) diol no solo	76
Figura 26 – Esquema da diluição no método das diluições sucessivas para contagem de fungos, bactérias e actinomicetos	78
Figura 27 – Ilustração das placas de Petri utilizadas para a contagem populacional de fungos e bactérias pelo método das diluições sucessivas	78
Figura 28 – Reação de obtenção do poliuretano à base de poli(ϵ -caprolactona) diol	82
Figura 29 – Poliuretanos à base de poli (ϵ -caprolactona) diol com agentes de ligação cruzada	83
Figura 30 – Espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier da Poli(ϵ -caprolactona) diol	85
Figura 31 – Espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier dos reagentes para a obtenção dos poliuretanos	86
Figura 32 – Espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier dos poliuretanos, com 1,4-butanodiol, e variação no teor de segmento rígido (X) de 11,21 e 31%	87
Figura 33 – Espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier dos poliuretanos, com glicose, e variação no teor de segmento rígido (X) de 11,21 e 31%	88
Figura 34 – Espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier dos poliuretanos, com sacarose, e variação no teor de segmento rígido (X) de 11,21 e 31%.....	88
Figura 35 – Temperatura de transição vítrea dos poliuretanos e da poli(ϵ -caprolactona) diol em função da variação do teor de segmento rígido (X)	90
Figura 36 – Curvas da análise termodinâmico-mecânica para os poliuretanos com glicose, onde X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2	91
Figura 37 – Curvas de perda de massa da poli(ϵ -caprolactona) diol e dos poliuretanos	92

Figura 38 – Temperatura de perda de massa máxima da poli(ϵ -caprolactona) diol (PCL) e dos poliuretanos (PUs) com 1,4-butanodiol (BDO), glicose (GLU) e sacarose (SAC)	93
Figura 39 – Curvas da perda de massa e a derivada primeira da curva	93
Figura 40 – Determinação da temperatura inicial de perda de massa pela extrapolação do evento térmico (T_{onset})	94
Figura 41 – Temperatura <i>onset</i> da poli(ϵ -caprolactona) diol (PCL-D) e dos poliuretanos (PUs) com 1,4-butanodiol (BDO), glicose (GLU) e sacarose (SAC)	96
Figura 42 – Termogramas obtidos por calorimetria exploratória diferencial para a poli(ϵ -caprolactona) diol pura	97
Figura 43 – Difractogramas de raios-X da poli(ϵ -caprolactona) diol pura.....	99
Figura 44 – Difractogramas de raios-X dos poliuretanos com 1,4-butanodiol e diferentes teores de segmento rígido	100
Figura 45 – Difractogramas de raios-X dos poliuretanos com glicose e diferentes teores de segmento rígido	100
Figura 46 – Difractogramas de raios-X dos poliuretanos com sacarose e diferentes teores de segmento rígido	100
Figura 47 – Porcentagem de cristalinidade obtida para os poliuretanos (PUs) com poli(ϵ -caprolactona) diol com 1,4-butanodiol (BDO), glicose (GLU) e sacarose (SAC)	102
Figura 48 – Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica.....	103
Figura 49 – Fotomicrografias dos poliuretanos com 1,4-butanodiol, obtidas por microscopia eletrônica de varredura	104
Figura 50 – Fotomicrografias dos poliuretanos com glicose obtidas, por microscopia eletrônica de varredura	105
Figura 51 – Fotomicrografias dos poliuretanos com sacarose obtidas, por microscopia eletrônica de varredura	105
Figura 52 – Fotomicrografia da poli(ϵ -caprolactona) diol obtida, por microscopia eletrônica de varredura	106
Figura 53 – Reação de obtenção do segmento rígido linear	106
Figura 54 – Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier do segmento rígido com 1,4-butanodiol e diisocianato de tolueno.....	107

Figura 55 – Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier do segmento rígido com glicose e diisocianato de tolileno	108
Figura 56 – Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier do segmento rígido com 1,4-butanodiol e diisocianato de tolileno.....	108
Figura 57 – Curvas de análise termogravimétrica do segmento rígido dos poliuretanos	109
Figura 58 – Termograma obtidos por calorimetria diferencial exploratória do segmento rígido com 1,4-butanodiol e diisocianato de tolileno	110
Figura 59 – Termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória do segmento rígido com: (a) glicose e diisocianato de tolileno e (b) sacarose e diisocianato de tolileno	111
Figura 60 – Difractogramas do segmento rígido dos poliuretanos	112
Figura 61 – Difractogramas do segmento rígido dos poliuretanos	112
Figura 62 – Difractogramas do segmento rígido dos poliuretanos	112
Figura 63 – Fotos de desenvolvimento fúngico nas amostras de poliuretanos com teor de segmento rígido de 11 a 31%, submetidas à fase sólida (30 dias)	115
Figura 64 – Fotos de desenvolvimento fúngico nas amostras de poliuretanos com teor de segmento rígido de 11 a 31%, submetidas à fase sólida (60 dias)	116
Figura 65 – Massa residual (%) após biodegradação dos poliuretanos por fase sólida, utilizando o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> após (a) 30 e (b) 60 dias	117
Figura 66 – Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> , recolhido das amostras	118
Figura 67 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> sobre as amostras (60 dias)	119
Figura 68 – Massa residual (%) dos poliuretanos posteriormente à biodegradação em fase líquida, após 60 dias de ensaio.....	121
Figura 69 – Massa residual (%) dos poliuretanos após 12 meses de biodegradação no solo	123
Figura 70 – Dados da precipitação acumulada no período de out./2005 a out./2006	125
Figura 71 – Temperatura média no período de out./2005 a out./2006.....	126

Figura 72 – Espectro na região do infravermelho do poliuretano com 1,4-butanodiol, após a biodegradação pelo fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> (fase sólida)	130
Figura 73 – Espectro na região do infravermelho do poliuretano com glicose, após a biodegradação pelo fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> (fase sólida)..	130
Figura 74 – Espectro na região do infravermelho do poliuretano com sacarose, após a biodegradação pelo fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> (fase sólida)..	130
Figura 75 – Espectros de infravermelho dos poliuretanos com 1,4-butanodiol, após a biodegradação no solo por um ano.....	131
Figura 76 – “Loadings” das componentes principais.....	134
Figura 77 – Gráficos de escores para as componentes principais 1 e 2, geradas através da análise multivariada dos dados.....	135
Figura 78 – Gráficos de escores para as componentes principais 1 e 2; 1 e 3; 2 e 3, geradas através da análise multivariada dos dados.....	135
Figura 79 – Ampliação do quadrante superior direito dos gráficos de escores para as componentes principais 2 e 3	137
Figura 80 – Ampliação dos espectros da região do infravermelho do poliuretano com sacarose e teor de segmento rígido de 31%.....	137
Figura 81 – Ilustração da possível reação de hidrólise da ligação éster presente nos poliuretanos e na poli(ϵ -caprolactona) diol	138
Figura 82 – Curvas de análise termodinâmico-mecânica, obtidas para os poliuretanos com sacarose X=31%, biodegradados no solo por 10 meses	140
Figura 83 – Valores da temperatura de transição vítrea por análise termodinâmico-mecânica, obtidos para os poliuretanos com sacarose X=31%, antes e após a biodegradação no solo por 10 meses	140
Figura 84 – Curvas de análise termogravimétrica dos poliuretanos após a biodegradação com o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> em fase sólida e líquida.....	141
Figura 85 – Curvas de análise termogravimétrica dos poliuretanos após a biodegradação no solo por 2 meses	142
Figura 86 – Curvas de análise termogravimétrica dos poliuretanos após a biodegradação no solo por 12 meses.....	142

Figura 87 – Curvas de análise termogravimétrica da poli(ϵ -caprolatona) diol após a biodegradação	143
Figura 88 – Temperatura de fusão cristalina (T_m) dos poliuretanos, comparação antes e após a biodegradação com o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> e no solo	147
Figura 89 – Termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória da poli(ϵ -caprolactona)diol pura	148
Figura 90 – Termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória dos poliuretanos com 1,4-butanodiol, teor de segmento rígido (X) de 11%, biodegradados no solo (2 meses)	148
Figura 91 – Difratoograma de raios-X dos poliuretanos biodegradados pelo fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> em fase sólida e líquida	149
Figura 92 – Difratoograma de raios-X dos poliuretanos biodegradados no solo por 2 e 6 meses	150
Figura 93 – Difratoograma de raios-X dos poliuretanos biodegradados no solo por 12 meses	151
Figura 94 – Difratoograma de raios-X da poli(ϵ -caprolactona) diol biodegradada no solo	151
Figura 95 – Cristalinidade (%) a partir dos dados de difração de raios-X, comparação antes e após a biodegradação com o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> e no solo	154
Figura 96 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos, após os ensaios de biodegradação com o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> em fase sólida	156
Figura 97 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos, após os ensaios de biodegradação com o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> em fase líquida	156
Figura 98 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos, após o ensaio de biodegradação no solo por 2 meses	157
Figura 99 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos, após o ensaio de biodegradação no solo por 6 meses	157

Figura 100 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos e da poli(ϵ -caprolactona)diol, após os ensaios de biodegradação	158
Figura 101 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poli(ϵ -caprolactona)diol, após os ensaios de biodegradação	158
Figura 102 – Comparação entre o custo do poliuretano biodegradável com sacarose e os polímeros comumente utilizados	159

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produtores de polímeros biodegradáveis e suas aplicações	10
Tabela 2 – Número de patentes em relação ao tipo do polímero.....	18
Tabela 3 – Principais programas de certificação e marcas para a identificação dos polímeros e plásticos ambientalmente degradáveis.....	20
Tabela 4 – Extensores de cadeia e agentes de ligação cruzada.....	29
Tabela 5 – Alguns estudos relatados na literatura sobre a degradação de poliuretanos	40
Tabela 6 – Composição dos poliuretanos lineares e reticulados preparados a partir da poli(ϵ -caprolactona) diol.....	84
Tabela 7 – Dados obtidos para as temperaturas de transição vítrea, obtidas por análise termodinâmica-mecânica dos poliuretanos.....	90
Tabela 8 – Valores da temperatura <i>onset</i> e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolactona) diol pura e dos poliuretanos determinadas pelas curvas de TG e DTG.....	95
Tabela 9 – Temperatura de fusão cristalina (1º aquecimento) dos poliuretanos e da poli(ϵ -caprolactona) diol e temperatura de fusão para os precursores puros, obtidas por calorimetria diferencial exploratória....	98
Tabela 10 – Dados da porcentagem de cristalinidade dos poliuretanos obtidos a partir da poli(ϵ -caprolactona) diol.....	101
Tabela 11 – Valores da temperatura <i>onset</i> e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolactona) diol pura e dos poliuretanos.....	109
Tabela 12 – Quadro comparativo de perda de massa das amostras em fase sólida e líquida	120
Tabela 13 – Análise feita pelo Departamento de Solo da UFPR, das características microbiológicas, físicas e químicas do solo utilizado para o ensaio de biodegradação	122
Tabela 14 – Massa residual dos poliuretanos submetidos à biodegradação no solo por um período de 12 meses	124
Tabela 15 – Precipitação acumulada (mm) no período correspondente ao ensaio de biodegradação no solo	125

Tabela 16 – Valores obtidos através do teste de análise de variância (ANOVA) de fator único	128
Tabela 17 – Teste de ANOVA para perda de massa na biodegradação no solo durante 12 meses	128
Tabela 18 – Parâmetros utilizados na análise de componentes principais, numeração dos espectros na região do infravermelho das amostras de poliuretanos biodegradadas no solo por um período de um ano..	132
Tabela 19 – Variância capturada, em termos percentuais, para cada componente principal durante a análise multivariada.....	133
Tabela 20 – Comparação da numeração dos espectros na região do infravermelho com os parâmetros da análise das componentes principais	136
Tabela 21 – Valores das temperaturas <i>onset</i> e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolatona) diol pura e dos poliuretanos depois das análises de biodegradação	144
Tabela 22 – Valores das temperaturas <i>onset</i> e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolatona) diol pura e dos poliuretanos depois das análises de biodegradação no solo por 2 meses	144
Tabela 23 – Valores das temperaturas <i>onset</i> e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolatona) diol pura e dos poliuretanos depois das análises de biodegradação no solo por 12 meses	144
Tabela 24 – Temperatura de fusão cristalina (T_m), após a biodegradação com o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> em fase sólida e líquida (60 dias).....	146
Tabela 25 – Temperatura de fusão cristalina (T_m), após 2 meses de biodegradação no solo	146
Tabela 26 – Temperatura de fusão cristalina (T_m), após 12 meses de biodegradação no solo	146
Tabela 27 – Grau de cristalinidade dos poliuretanos após os ensaios de biodegradação com o fungo <i>Pleurotus sajor-caju</i> em fase sólida e líquida	152
Tabela 28 – Grau de cristalinidade dos poliuretanos após os ensaios de biodegradação no solo por 2, 6 e 12 meses	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIEF	Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas
ALC	Agente de ligação cruzada
ANOVA	Análise de variância fator único
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
BDO	1,4-Butanodiol
BPI	<i>Biodegradable Products Institute</i>
CEN	<i>European Committee for Standardization</i>
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CP	Componente principal
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung e.V.</i>
DMA	Análise termodinâmico-mecânica
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EXT	Extensor de cadeia
F calculado	Razão entre duas variâncias das amostras calculado
F crítico	Razão entre duas variâncias das amostras crítico
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GLU	Glucose
HDI	Diisocianato de hexametileno
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IPT	Instituto de Pesquisa Tecnológica
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LABPOL	Laboratório de Polímeros Sintéticos
LACTEC	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
LMPCC	Laboratório de Misturas Poliméricas e Compósitos Condutores
MDI	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
\bar{M}_n	Massa molar numérica média

MO	Microscopia ótica
MOCA	4,4'-Metileno-bis-(2-cloroanilina)
MQ	Variância das médias
MSC	Correção multiplicativa de sinais
ND	Não determinado
ND/PA	Cristalinidade não determinada / polímero amorfo
PBLH	Polibutadieno líquido hidroxilado
PCA	Análise das componentes principais
PCL-D	Poli(ϵ -caprolactona)diol
PDA	Ágar dextrose-batata
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PGA	Poli(glicolatos)
PHA	Poli(hidroxialcanoato)
PHB	Poli(hidroxi butirato)
PHBV	Poli(hidroxi butirato-co-valerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PU	Poliuretano
PUC-RS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
PVA	Poli(álcool vinílico)
RSU	Resíduos urbanos
RTA	Refletância total atenuada
SAC	Sacarose ("sucrose")
SQG	Valor da variância dentro dos grupos
SQ	Valor da variância
SQR	Valor da variância das médias
SR	Segmento rígido
TCA	Ciclo dos ácidos carboxílicos (Ciclo de Krebs)
TDI	Diisocianato de tolileno ou tolueno diisocianato
TGA	Análise termogravimétrica
UFC	Unidades formadoras de colônias
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

UNIVILLE Universidade da Região de Joinville
USP Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

€	Euro
E'	Módulo de perda
E''	Módulo de armazenamento
Eq-g	Equivalente-grama
f	Funcionalidade
F	Razão entre duas variâncias das amostras
K	Constante de proporcionalidade para cálculo da cristalinidade
R	Radical aromático ou alifático
T _c	Temperatura de cristalização
T _{endset}	Temperatura <i>endset</i>
T _f	Temperatura final de perda de massa
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _i	Temperatura inicial de perda de massa
T _m	Temperatura de fusão cristalina
T _{máx}	Temperatura máxima
T _{onset}	Temperatura <i>onset</i>
U	Ligação uretânica
X	Teor de segmento rígido

RESUMO

O impacto ambiental decorrente da utilização crescente dos materiais poliméricos derivados do petróleo, um recurso não renovável, é um sério problema a ser resolvido, visto que esses materiais possuem um longo tempo de degradação, ficando acumulados e fazendo com que a poluição ambiental assuma proporções alarmantes. Nesse contexto, o interesse na utilização e na produção de materiais que tenham origem vegetal, principalmente polímeros, com caráter biodegradável tem se intensificado como política em diversos setores da sociedade. Os polímeros biodegradáveis são materiais que começaram a surgir na década de 60, e apresentam durabilidade em uso e degradabilidade após o descarte, além disso, podem ser provenientes de fontes renováveis. O presente trabalho consiste na síntese, caracterização e estudo da biodegradação de poliuretanos à base de poli(ϵ -caprolactona)diol, polímero reconhecidamente biodegradável, utilizando o fungo *Pleurotus sajor-caju*, bem como em condições ambientais de degradação em solo previamente analisado. Os produtos foram caracterizados, antes e após a biodegradação, por espectroscopia na região do infravermelho, análise do comportamento térmico e morfológico (calorimetria exploratória diferencial, análise termodinâmico-mecânica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e análise termogravimétrica), além de análise gravimétrica (perda de massa) estatisticamente verificada. Através dos resultados obtidos foi verificado que, devido à estrutura linear e a um empacotamento mais efetivo das cadeias, poliuretanos com 1,4-butanodiol foram menos biodegradados em relação aos reticulados e, quanto maior o teor de segmento rígido, menor a degradação. Quando são comparados os dois reticuladores, os poliuretanos com sacarose foram mais biodegradáveis do que os com glicose, sendo o efeito mais acentuado nas amostras com maior proporção deste agente. Sendo assim, todas as amostras preparadas neste trabalho foram parcialmente biodegradadas, nos métodos utilizados, pois mostraram perdas de massa, estatisticamente comprovadas, e consideráveis alterações na superfície. Esses dados foram ainda mais evidentes quando da análise da biodegradação empregando o solo e, em maior tempo, 12 meses. A amostra que melhor biodegradou foi a de poliuretano com sacarose em maior proporção (teor de segmento livre (X) de 31%), pois apresentou maior perda de massa (aproximadamente 12%) e alterações de superfície mais destacadas.

Palavras-chave: poliuretanos; poli(ϵ -caprolactona)diol; biodegradação; polímeros biodegradáveis; *Pleurotus sajor-caju*; cristalinidade; propriedades térmicas; propriedades morfológicas.

ABSTRACT

The environmental impact caused by the growing use of materials derived from petroleum, a non-renewable source, is a serious problem to be solved since these materials have a large degradation time. They are getting accumulated and this fact increases the environmental pollution until alarming proportions (especially in countries in both political and economical growth). The interest in use of alternative products based on natural sources for manufacture of plastic materials has become a political goal in various sectors of the society mainly if this new materials exhibit biodegradable characteristics. Biodegradable polymers research arised in the sixties. Preferentially they have to show durability in usage and degradability after disposal. Besides, they could be prepared from renewable sources. As consequence, it would be possible to have a better control of the solid residues and smaller quantities of the garbage disposed in the sanitary land fills or sent to the incinerators. The main barrier to biodegradable packaging is the manufacturing cost when compared to the traditional polymers. The price of the biodegradable polymers materials, which has decreased over the years, is still high. This present work consists on the synthesis, the characterization and the study of the biodegradation of polyurethanes based on poly(ϵ -caprolactone)diol, a recognized biodegradable polymer. For the biodegradation studies *Pleurotus sajor-caju* fungus was used for fermentation in solid or liquid phase's methods, as well as the environmental degradation conditions in a previously analyzed soil. The products were characterized, before and after biodegradation, by infrared spectroscopy, thermal and morphological behavior analysis (differential scanning calorimetry, dynamic mechanical thermal analysis, scanning electronic microscopy, wide-angle X-Ray, thermogravimetry, and also weight loss were statistically verified). The results showed that polyurethanes with 1,4-butanediol were less biodegraded compared to crosslinked polyurethanes because of the linear and more packed chains. It was also observed that a greater percentage of hard segment resulted in a smaller degradation. When both crosslinking agents were compared, polyurethanes with sucrose were more biodegradable than the ones with glucose, and the effects were more emphasized in samples with a higher percentage of this agent. Therefore, all samples used in this work were partially biodegraded, because losses of mass and substantial surface changes were observed. The effect was emphasized when the biodegradation was in the soil for 12 months period. Polyurethanes samples with higher sucrose (hard segment content 31%) showed the most significant biodegradation process by weight mass and notable surface changes.

Key-words: polyurethanes; poly(ϵ -caprolactone)diol; biodegradation; crystallinity; biodegradation polymers; *Pleurotus sajor-caju*; thermal properties; morphological properties.

1 INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Para garantir seu conforto e bem estar no mundo moderno, o homem desenvolveu e popularizou uma série de produtos. Pode-se dizer que os plásticos, particularmente, representam um destes produtos, já que estes possuem uma variedade de aplicações e vantagens, devido às suas propriedades físicas e químicas, durabilidade, versatilidade de uso e de custo (ROSA; PANTANO FILHO, 2003; PIVA; WIEBECK, 2004; AFONSO, 2006; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Dados estatísticos mostram que, no Brasil, são despejados de 240 a 300 mil toneladas diárias de resíduos urbanos no ambiente, dos quais cerca de 19% são plásticos. A produção anual de plásticos, no Brasil, é de aproximadamente 2,2 milhões de toneladas. Destas, 40% destinam-se à indústria de embalagens (SOTERO, 2000; FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007). O acúmulo de tais materiais representa um problema ecológico global e crescente. Como consequência, a poluição ambiental vem assumindo proporções alarmantes (CALMON et al., 2000; KIM et al., 2000; MÜLLER; KLEEBERG; DECKWER, 2001; VOGESSANGER et al., 2003; DOMENEK et al., 2004; ZANIN; MANCINI, 2004; MARTEN; MÜLLER; DECKWER, 2005; MORANCHO et al., 2006). Entre as possíveis soluções estudadas e pesquisadas para evitar o problema de acúmulo de material plástico sintético pode-se destacar:

a) Reciclagem mecânica primária: quando a matéria-prima é de fonte confiável e limpa, como no caso dos resíduos da indústria de plásticos. O produto

final é um material reciclado com propriedades semelhantes à resina virgem. A sua desvantagem está na dificuldade de se conseguir esse material, pois são muito disputados (PIVA; WIEBECK, 2004; ZANIN; MANCINI, 2004);

b) Reciclagem mecânica secundária: consiste na reutilização dos resíduos plásticos, após terem sido descartados como resíduos. Os problemas encontrados nesse processo decorrem do fato de que é necessária, para a reciclagem, a separação dos plásticos de outros resíduos orgânicos, o que consome tempo e também dinheiro. Além disso, os resíduos a serem reciclados acabam por apresentar uma mistura de polímeros diferentes, o que resulta em materiais reciclados de aplicações limitadas pela baixa qualidade resultante (SCOTT, 2000; ROSA; PANTANO FILHO, 2003; PIVA; WIEBECK, 2004; ZANIN; MANCINI, 2004);

c) Reciclagem química ou terciária: pode resultar tanto uma substância combustível, quanto um produto químico a ser utilizado para a síntese do polímero que lhe deu origem, ou seja, ocorre quando o processo tem por base a decomposição química controlada do material (PIVA; WIEBECK, 2004; ZANIN; MANCINI, 2004; ZIA; BHATTI; BHATTI, 2007);

d) Reciclagem energética ou incineração: que vem a ser a pirólise dos resíduos para a produção de energia, gases e líquidos utilizáveis. É um método largamente empregado para o equacionamento drástico do resíduo sólido, além da destruição de bactérias, vírus e contaminantes patogênicos que podem estar presentes nos produtos. Porém, esse processo pode causar problemas de ordem ambiental, devido à liberação de gases tóxicos, além de apresentar um custo de manutenção elevado. A incineração é considerada, algumas vezes, como um processo de reciclagem e de recuperação da energia liberada na queima de

materiais, visando à produção de energia elétrica ou de vapor (ROSA; PANTANO FILHO, 2003; PIVA; WIEBECK, 2004);

e) Polímeros biodegradáveis: que podem ser definidos, numa primeira abordagem, como aqueles materiais cuja degradação resulta da ação de microrganismos de ocorrência natural (ROSA; PANTANO FILHO, 2003; CHRISSAFIS; PARASKEVOPOULOS; BIKIARIS, 2006; DENG et al., 2006; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Polímeros biodegradáveis são materiais relativamente novos que começaram a surgir na década de 60 e que são considerados como uma das alternativas para minimizar o impacto ambiental. São materiais com boa durabilidade durante o seu uso e boa degradabilidade após o seu descarte, e, além disso, podem ser provenientes de fontes renováveis. Tais materiais são bastante utilizados na área médica (como fios de suturas, implantes, matrizes para liberação controlada de drogas, enxerto vascular, entre outros) em decorrência da sua biocompatibilidade. Outra área de aplicação dessa classe consiste na manufatura de artigos com rápida descartabilidade como, por exemplo, frascos para cosméticos e embalagens para fertilizantes (HUANG; ROBY, 1986; CALMON et al., 2000; WOO; MITTELMAN; SANTERE, 2000; ABOU-ZEID; MÜLLER; DECKWER, 2001; PAGGA et al., 2001; WITT et al., 2001; MÜLLER; KLEEBERG; DECKWER, 2004; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006; FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007; WANG et al., 2007).

1.2 O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Várias definições têm sido utilizadas para degradação, mas de maneira geral, pode ser descrita como um processo irreversível que leva a uma alteração significativa no material, sendo caracterizada tipicamente pela mudança nas suas características (massa molar, estrutura química e força mecânica) e/ou pela sua fragmentação (LI; VERT, 1995; INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005).

A figura 1 ilustra as diversas formas de degradação de polímeros e os resultados no meio ambiente. O primeiro estágio de degradação é a divisão da cadeia principal, produzindo intermediários de baixa massa molar por diferentes formas: abiótica (sem a presença de seres vivos) ou por organismos vivos.

Na segunda etapa, os microrganismos (bactérias e fungos), atuando como agentes degradativos da natureza, são os responsáveis pela degradação biótica chegando até o processo de mineralização, sendo esta a última etapa da transformação biológica dos materiais orgânicos no solo, que ocorre simultaneamente com a imobilização de nutrientes minerais para atender à demanda nutricional da microbiota decompositora. Essa etapa pode eliminar, por completo, o polímero original no meio ambiente, produzindo gás carbônico e água em processos aeróbicos ou, em condições anaeróbicas, metano, gás carbônico e água (ROSA et al., 2003; ROSA; PANTANO FILHO, 2003; INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005; KRZAN et al., 2006; VOLOVA et al., 2007).

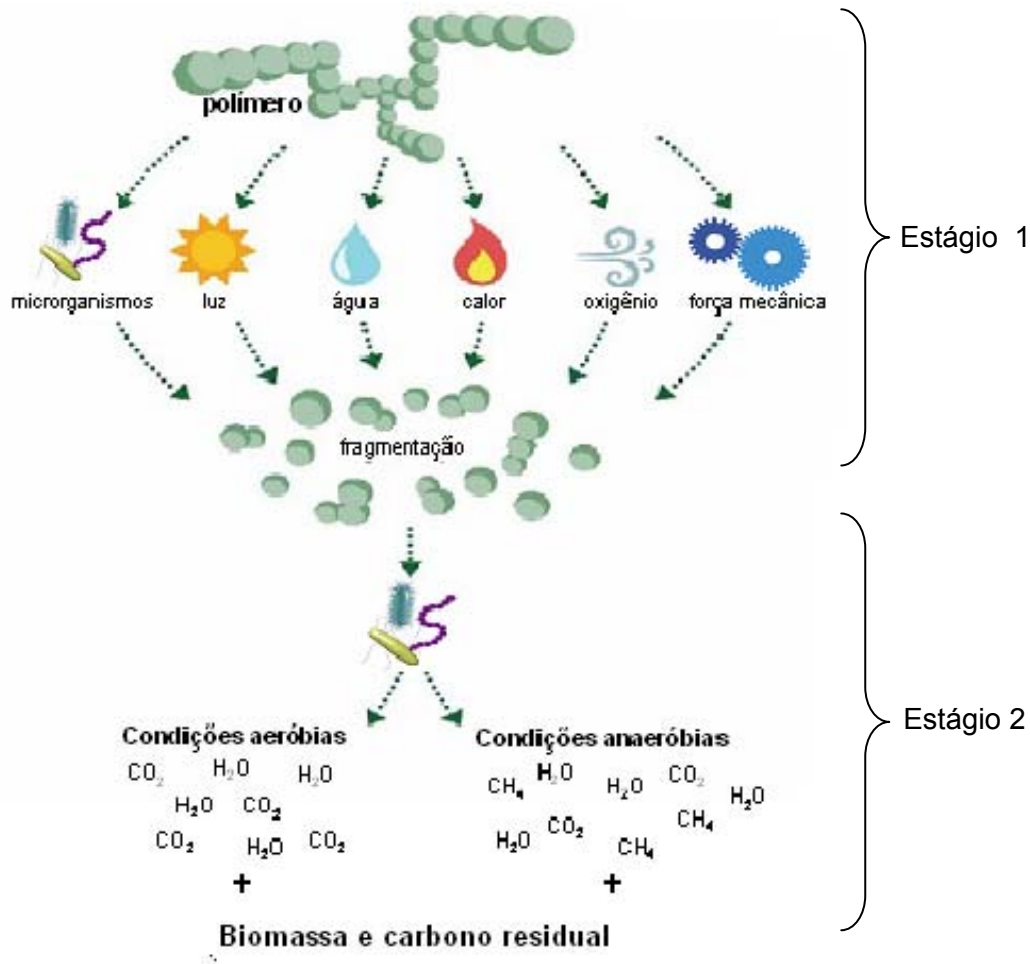


Figura 1 – Degradação de um polímero genérico através de vários processos
 Fonte: Adaptado de INNOCENTINI-MEI; MARIANI, 2005

Analisando mais especificamente o termo biodegradação de polímeros, várias definições são atualmente apresentadas na literatura, mas, de maneira geral, pode ser definido como um processo de degradação dos materiais poliméricos através da ação de organismos vivos. Segundo estabelecido pela *American Standard for Testing and Methods* (ASTM-D-883), polímeros biodegradáveis são polímeros nos quais a degradação resulta primeiramente da ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Em geral, derivam desse processo CO_2 , CH_4 , componentes celulares microbianos e outros produtos (SWIFT, 1995; LI;

VERT, 1995; ROSA et al., 2002; CARASHI; RAMOS; LEÃO, 2002; PANTANO FILHO; ROSA, 2005).

A biodegradabilidade pode ser profundamente afetada pela composição química do polímero, por sua morfologia, orientação, massa molar, grau de cristalinidade, pelas condições do meio, pela presença de aditivos na sua formulação, entre outros fatores. Além disso, é de extrema importância que os polímeros apresentem um bom desempenho mecânico aliado à biodegradabilidade (COOK et al., 1981; ANDRADY, 1996; HIRT; NEUENSCHWANDER; SUTER, 1996; PKHAKADZE et al., 1996; CHEN; BEI; WANG, 2000; WOO; MITTELMAN; SANTERE, 2000; DEGLI-INNOCENTI, 2001; MÜLLER; KLEEGERG; DECKWER, 2001; ISHIAK et al., 2002; HSU; CHOU, 2004; GUAN et al., 2005; YANG; YOON; KIM, 2005; BIKIARIS; PAPAGEORGIOU; ACHILIAS, 2006; GU, 2006).

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM), por meio do Comitê para Plásticos Ambientalmente Degradáveis, tem proposto vários métodos de análise e de acompanhamento da biodegradação de polímeros. Para cada um desses métodos propostos, normas têm sido estabelecidas visando à padronização de procedimentos relacionados à biodegradação (MEZZANOTE et al., 2005; YANG; YOON; KIM, 2005; MOHEE; UNMAR, 2006; LAM; GONG; WU, 2007), sendo alguns destes citados a seguir:

- determinação da biodegradação aeróbia de materiais plásticos sob condições de compostagem controladas (Norma ASTM D 5338-98);
- determinação da biodegradação aeróbia de materiais plásticos na presença de lodo ativado da estação de esgoto municipal (Norma ASTM D 5209-92);

- determinação da biodegradação anaeróbia de materiais plásticos na presença de lodo da estação de esgoto municipal (Norma ASTM D 5210-92);
- determinação da biodegradação aeróbia de materiais plásticos na presença de um microrganismo específico (Norma ASTM D 5247-92);
- determinação da biodegradação aeróbia de materiais plásticos em ambiente marinho, por consórcio microbiano definido (Norma ASTM D 6691-01);
- exposição de plásticos a um ambiente de compostagem simulada (Norma ASTM D 5509-96).

A eficiência do processo degradativo pode ser avaliada através de duas abordagens. A primeira focaliza as modificações verificadas nos microrganismos, as quais podem ser avaliadas através de: (ALEXANDER, 1965; HUANG; 1985; IMMIRZI et al., 1999; WOO; MITTELMAN; SANTERE, 2000; TSUJI; SUZUYOSHI, 2002; YANG; YOON; KIM, 2005; MOHEE; UNMAR, 2006).

- inspeção visual: controlando o crescimento das colônias microbianas por meio de procedimento pré-estabelecido (Norma ASTM D 3456-86; ASTM D 5590-94);
- contagem do número de células ou avaliação do aumento ou redução de biomassa;
- produção de gás carbônico (CO₂) (Norma ASTM D 5338-98; ISO 14855:2005);
- consumo de oxigênio (O₂) (Norma ISO 14851:1999; ISO 17556:2003).

Na segunda abordagem, o processo degradativo é acompanhado através da caracterização das alterações na estrutura do polímero. As técnicas usadas neste caso têm por objetivo avaliar: o decréscimo nas propriedades mecânicas; o decréscimo na estabilidade térmica; a diminuição da massa molar e/ou o alargamento da distribuição da massa molar; a análise da superfície e as modificações estruturais na cadeia do polímero (HUANG, 1985; GOLDBERG, 1995; ANDRADY, 1996; KIM; KIM, 1998; BOGDANOV et al., 1999; BOGDANOV et al., 1999; ROSA; PANTANO FILHO, 2003; TSUJI; SUZUYOSHI, 2002; SHEN et al., 2007; SINGH; SHARMA, 2007; VOLOVA et al., 2007), sendo algumas dessas técnicas aplicadas no desenvolvimento do presente trabalho.

1.3 PANORAMA HISTÓRICO E ATUAL DOS POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Os polímeros biodegradáveis estão comercialmente disponíveis há aproximadamente 20 anos. Apesar disso, ainda não são capazes de competir com os polímeros tradicionais, especialmente devido ao seu custo, que tem diminuído ao longo dos anos, mas ainda é elevado frente aos polímeros produzidos a partir do petróleo. Além disso, eles, muitas vezes, apresentam desempenho inferior, por exemplo, no que diz respeito às características que os tornam úteis como embalagens (COUTINHO et al., 2004; DOTY, 2005; MEZZANOTTE et al., 2005; FALCONE, AGNELLI; FARIA, 2007; VOLOVA et al., 2007).

Em se tratando de custo, em 1998, enquanto o custo do quilograma do plástico comum era vendido a US\$1,60, o custo do biodegradável chegou a US\$10,00. Hoje em dia, o custo dos biodegradáveis ainda vale mais do que o dobro

dos convencionais (US\$4,00/kg contra US\$1,50/kg, aproximadamente), mas a tendência é de que esses valores fiquem cada vez mais acessíveis à medida que houver aumento da demanda e, conseqüentemente, da produção (IBANEZ, 1998; ROSA; PANTANO FILHO, 2003; KTISTI, 2005).

Os primeiros materiais biodegradáveis desenvolvidos eram baseados em polietileno com uma quantidade expressiva de amido na composição. Esses produtos foram duramente criticados, já que a base polimérica não sofria biodegradação, apenas desintegrava em pequenos pedaços, só degradando, portanto, a porção do amido. Em seguida, várias companhias multinacionais e até nacionais, desenvolveram novos polímeros ou novas misturas biodegradáveis, utilizando amido e outros produtos naturais quimicamente modificados. Outro exemplo de polímero degradável, já disponível há alguns anos no mercado, é baseado em poliolefinas tradicionais (polietileno, polipropileno) ou poliestireno, aos quais é adicionado um aditivo que acelera a termoxidação do polímero, fragmentando-o em moléculas menores. Esse tipo de produto é o chamado plástico “oxi-degradável”, porém só degrada em condições controladas de aeração, luz e temperatura (KTISTI, 2005).

Atualmente, diversos plásticos com características biodegradáveis já estão disponíveis no mercado tais como os polihidroxialcanoatos (PHAs), os polilactatos (PLA) e os poliglicolatos (PGA), além de várias misturas de polímeros com amido, comercializados por diversas companhias (SRIDEWI; BHUBALAN; SUDESH, 2006; SURIYAMONGKOL et al., 2007). A tabela 1 apresenta alguns produtores de polímeros biodegradáveis, o tipo de material envolvido e algumas de suas aplicações (ROSA; PANTANO FILHO, 2003; INNOCENTINI-MEI, 2005).

Tabela 1 – Produtores de polímeros biodegradáveis e suas aplicações

Produtor	Marca registrada	Aplicação	Materiais
Bayer	BAK 1095 [®]	Filmes e chapas	Poliéster amidas
Idroplast	Agribag [®]	Distribuidor químico	Poli(álcool vinílico) (PVA)
Biotec	Bioplast [®]	Filmes e chapas	Amido termoplástico
Novamont	MasterBi [®]	Mantas protetoras de plantações e vasos	Amido / policaprolactona (PCL)
Solvay S.A.	CAPA [®] , 600	Liberção controlada de fertilizantes	Policaprolactona (PCL)
Cargill Down	EcoPLA	Mantas protetoras de plantações e vasos	Poli(ácido láctico) (PLA)
Eastman	Eastar Bio	Cobertura de raízes	Copoliésteres
Novon	Degra-Novon [®]	Mantas protetoras de plantações	Amido modificado
TPS, Inc.	Vinex TM	Embalagens para produtos químicos	Poli(álcool vinílico) (PVA)
BSL	Sconacell	Filmes e vasos	Amido modificado
Du Pont	Biomax [®]	Mantas protetoras de plantações e vasos	Resinas poliéster
PHB industrial	PHB	Embalagens, tubetes de reflorestamento e outras aplicações baseadas na injeção.	Poli(hidroxibutirato) produzido por bactéria poliéster
Basf	Ecoflex [®]	Fabricação de embalagens flexíveis, colaminação com papel e filme para plasticultura.	Copoliéster de 1,4-butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico
Basf	Ecobras TM	Embalagens injetadas, tubetes para reflorestamento, sacolas plásticas e embalagens para cosméticos.	É um combinado do Ecoflex [®] e um polímero vegetal à base de milho.

FONTE: Adaptado de INNOCENTINI-MEI, 2005.

Em 2005, a água mineral *premium Biota*, produzida nos Estados Unidos, teve sua embalagem aprovada pela norma de biodegradação ASTM 6400-04. Além disso, a garrafa foi autorizada pela agência reguladora *Food and Drugs Administration* e certificada pelo *Biodegradable Products Institute* como uma das raras embalagens biodegradáveis de contato humano direto (PLÁSTICO EM REVISTA, 2005).

No Brasil, os polímeros biodegradáveis são raridades no uso cotidiano, mas o país já exporta de 50 a 60 toneladas por ano de poli(hidroxibutirato) (PHB) para a Europa, Japão e Estados Unidos. Com a fermentação da cana-de-açúcar, o Instituto

de Pesquisa Tecnológica (IPT), a Copersucar e a Universidade de São Paulo (USP) desenvolveram uma planta piloto de produção do PHB, a empresa PHB Industrial. O plástico produzido ali serve de material para embalagens, tubetes de reflorestamento (saquinho plástico que envolve mudas de plantas) e diversas outras aplicações baseadas no processo de injeção e termoformagem. O PHB é obtido a partir de bactéria que usa o açúcar (sacarose) para transformá-lo em plástico (SILVA; RODRIGUES; GOMEZ, 2001; SANTOS, 2002; <http://www.biocycle.com.br>, 2007).

Segundo a empresa, a previsão é ampliar o projeto para uma planta industrial com uma capacidade de duas mil toneladas em 2008. Além disso, há perspectiva de um aumento significativo na demanda por plásticos biodegradáveis em todo mundo, principalmente nos países europeus, no Japão e nos Estados Unidos. A procura por materiais biodegradáveis nesses países se intensifica devido à existência de leis que limitam o uso de plásticos não biodegradáveis para embalagens de alimentos (SILVA; RODRIGUES; GOMEZ, 2001).

A Basf investe em plásticos biodegradáveis desde o início da década de 90. A primeira campanha bem sucedida foi a produção de Ecoflex[®], em 1998 e, desde 2000, esse produto é parte integrante do portfólio de plásticos da Basf. O Ecoflex[®] é um plástico biodegradável, que se decompõe em apenas algumas semanas sob condições de compostagem. Pode ser usado isoladamente ou em misturas com materiais de fonte renovável. É ideal para a fabricação de embalagens flexíveis, colaminação com papel e filme para plasticultura (figura 2).



Figura 2 – Usos do Ecoflex®
 Fonte: www.basf.com.br, 2007

Em maio de 2007, na Brasilplast – a terceira maior feira mundial de plásticos, mais um produto foi lançado oficialmente para o mercado brasileiro: o Ecobras™ (Figura 3), plástico de fonte renovável e compostável, que é um combinado do Ecoflex® e um polímero vegetal à base de milho. O produto alia a tradição da BASF na indústria de plásticos e a competência da filial brasileira da Corn Products International Inc. no processamento de matérias-primas vegetais. Versátil, o Ecobras™ pode ser aplicado em embalagens injetadas, filmes para a produção de tubetes para reflorestamento, sacolas plásticas, embalagens para cosméticos, entre outras alternativas (<http://www.brasilplast.com.br>, 2007).



Figura 3 – Ecobras: plástico de fonte renovável e compostável
Fonte: arquivo de fotos do Laboratório de Polímeros Sintéticos

Por ter em sua composição mais de 50% de matéria-prima de fonte renovável, no caso, um polímero à base de milho, o Ecobras™ ajuda a balancear o ciclo de carbono ao equilibrar o tempo de produção do plástico com o seu consumo e decomposição. Esse produto foi certificado por uma importante entidade mundial, com o direito ao selo “Compostable Logo” (selo de compostabilidade), conferido apenas aos produtos que atendem aos requisitos da norma norte-americana ASTM D 6400-04 e do Instituto de Produtos Biodegradáveis dos Estados Unidos (BPI). O Ecoflex®, além do selo de compostabilidade, atende aos requisitos das normas EN 13432 e a ASTM 6400-04, e é certificado como produto totalmente compostável pelo *GreenPla* (do Japão) e *European BioPlastics*. O Ecobras™ oferece vantagens de poder ser processado em equipamentos tradicionais de transformação e aditivado com pigmentos, anti-derrapante, “*anti-fogging*” e “*anti-blocking*” (www.basf.com.br, 2007).

Pioneira e considerada a maior empresa na América Latina em seu segmento, a *RES Brasil*, através de contrato de exclusividade, licencia fabricantes brasileiros e sul-americanos de embalagens plásticas, para uso das tecnologias e

materiais da Symphony Plastic Technologies plc., empresa Britânica certificada ISO 9000, que desenvolveu uma solução inovadora, prática e segura para o problema ambiental causado por milhões de toneladas de resíduos plásticos que estão inundando nosso planeta. O símbolo d_2w [®] e o logotipo da gota (“*droplet*” logo) são marcas registradas de uma gama de produtos plásticos semi-rígidos e flexíveis, totalmente degradáveis e aditivos pró-degradação, os quais são comercializados mundialmente. A RES Brasil promove as tecnologias, os materiais e os produtos finais com característica de total degradação, que estão sendo oferecidos e vendidos no mundo todo. Os produtos denominados “plástico verde” (figura 4), longe de ser apenas um ideal, já estão em plena fabricação no Brasil. Cerca de 600 toneladas de embalagens plásticas com esse conceito já foram fabricadas e distribuídas no Brasil, desde outubro de 2003 (HAYASAKI, 2007; www.resbrasil.com.br, 2007).



Figura 4 – Foto das embalagens da empresa RES Brasil
 Fonte: Arquivo de fotos do Laboratório de Polímeros Sintéticos

Atualmente, tem-se discutido muito em relação aos materiais oxibiodegradáveis. O aparecimento de sacolas feitas com plásticos oxidegradáveis (denominados inadequadamente de oxibiodegradáveis), suscitou uma série de informações incorretas e que confundem a população, como a de que elas seriam biodegradáveis e solucionariam os problemas ambientais decorrentes do descarte inadequado destes materiais (<http://www.plastivida.org.br>, 2007; REVISTA MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL, 2007).

CHIELLINI, CORTI e D'ANTONE (2007) estudaram a biodegradação de filmes de polietileno de baixa densidade com aditivos pró-oxidantes não identificados no artigo. O ensaio de biodegradação, foi realizado em uma flora de microrganismos da água de rio e foi avaliada de acordo com a quantidade de gás carbônico (CO₂) evoluída através de um aparelho respirométrico, ressonância paramagnética nuclear, espectroscopia na região do infravermelho, cromatografia de exclusão e microscopia eletrônica de varredura. Em análises anteriores, CHIELLINE et al. (2006) discutem também a questão do efeito da temperatura e da umidade na biodegradação.

Os plásticos oxibiodegradáveis contêm aditivos que catalisam ou aceleram a reação oxidativa sob condições específicas. Essas condições são tais que o produto plástico não degrada até que seja necessário, mantendo assim sua funcionalidade como material de embalagem. Além disso, a água não é necessária à reação oxidativa e dela não participa. Isso significa que os produtos não são afetados pela presença de água até que sejam oxidados, diferentemente dos produtos baseados em amido ou hidrobiodegradáveis, que precisam da água para iniciar a degradação. Os aditivos usados para promover ou catalisar o processo de oxidação são tipicamente de origem orgânica (carbono ou hidrogênio), contendo sais de metais de

transição. Os metais de transição, por si só, são micronutrientes necessários, em pequenas quantidades, à vida. As condições que provocam a iniciação da reação de degradação são: temperatura e/ou luz, juntamente com a disponibilidade de oxigênio atmosférico. Essa reação pode ser, de certa forma, programada para permitir a diferenciação em determinadas condições e usos (DOTY, 2005). Mas, a capacidade dos plásticos oxi-biodegradáveis em degradar e biodegradar foi demonstrada em laboratório e em situações reais de compostagem, aterros sanitários e lixões. A ausência de efeitos ecotoxicológicos adversos também foi demonstrada e estes não apresentam nenhum impacto negativo na qualidade do produto em uma situação de compostagem (BILLINGHAM, 2002; DOTY, 2005).

A preocupação atual em relação aos sacos de plástico no ambiente baseia-se em dois motivos essenciais: o elevado número de sacos produzidos por ano (cerca de 150 por pessoa, por ano) e a natureza não biodegradável do plástico com que são produzidos. Calcula-se que cerca de 90% dos sacos de plástico acabam a sua vida em lixeiras, ou como lixo ou como contentores de desperdícios, e se não forem bem acondicionados, os sacos de plástico têm a tendência de voar e espalharem-se pelo meio ambiente. Esta situação pode provocar outros tipos de poluição, o que, como exemplo, na China, ganhou o nome de poluição branca. Nos países menos desenvolvidos, nos quais não existem métodos eficazes de recolhimento e de acondicionamento de lixo, quase todos os sacos de plástico não acondicionados em lixeiras acabam, mais cedo ou mais tarde, por chegar aos rios e aos oceanos. Os ambientalistas chamam a atenção há vários anos para esse problema e citam o fato de milhares de baleias, golfinhos, tartarugas e aves marinhas morrerem, anualmente, asfixiadas por sacos de plástico. O caso mais dramático ocorreu em 2002, quando uma baleia anã chegou à costa da Normandia com cerca de 800 kg

de sacos de plástico encravados no estômago. A República da Irlanda foi a pioneira europeia na tomada de medidas sobre a produção descontrolada de sacos de plástico ao introduzir, em 2002, o PlasTax, um imposto que cobra 0,15 € ao consumidor por saco distribuído. O Reino Unido encontra-se, no momento, a estudar a hipótese de aplicar legislação semelhante. Na Alemanha, os sacos de plásticos são pagos pelo consumidor em todos os supermercados e é habitual o uso de sacos de pano reutilizáveis ou caixas de papelão. Em Portugal e no Brasil, o uso de sacos de plástico é generalizado e, na maioria das lojas, é distribuído gratuitamente (http://pt.wikipedia.org/wiki/saco_de_plastico, 2007).

Em matéria divulgada pela edição 135, da Pesquisa Fapesp, em maio de 2007, um plástico biodegradável que inicia sua decomposição no solo em apenas 45 dias, foi criado por pesquisadores brasileiros e franceses, a partir de embalagens pós-consumo de poli(tereftalato de etileno) (PET). O segredo para o desenvolvimento desse novo polímero foi utilizar em sua síntese, outro tipo de plástico, no caso um poliéster alifático, para acelerar o processo de degradação. Por causa de sua estrutura molecular, composta por anéis aromáticos – o PET é considerado um polímero não biodegradável; isto significa que, em condições ambientais de pH, pressão e temperatura, ele não se decompõe na natureza. Já os poliésteres alifáticos são mais facilmente consumidos pelos microrganismos presentes no solo. “Ao misturar os dois, conseguimos formular um produto altamente biodegradável”, conta a química e co-autora do trabalho, Ana Paula Testa Pezzin, do Laboratório de Biotecnologia da Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE), de Santa Catarina. As outras instituições envolvidas no estudo são: a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS) e a Universidade Pierre e Marie Curie, de Paris (VASCONCELOS, 2007).

Em um estudo desenvolvido por FALCONE; AGNELLI e FARIA (2007), foram verificados os indicadores, por meio de análises de patentes, para avaliar as perspectivas e as oportunidades de atuação na área dos polímeros biodegradáveis. Neste estudo, foi observado um crescimento expressivo na quantidade de patentes relacionadas aos polímeros biodegradáveis a partir da década de 90, sendo que os Estados Unidos e o Japão detêm o maior número de patentes nesta área. O Brasil apresentou quatro patentes na área de polímeros biodegradáveis, de acordo com a pesquisa realizada. Para uma visualização geral do número de patentes, foi feita uma subdivisão em 7 categorias de polímeros: poli(hidroxi alcanoato) (PHA), poli(hidroxi butirato) (PHB), poli(hidroxi butirato-co-valerato) (PHBV), poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), biodegradáveis e geral. O grupo biodegradável está relacionado àquelas patentes que não apresentaram, no título, um polímero específico, mas sim um termo mais genérico, e também às que envolviam dois ou mais polímeros (blendas, por exemplo, PHA com PLA). No grupo geral, foram enquadradas as com títulos mais gerais, pois, de acordo com os códigos, não foi possível enquadrá-los como biodegradáveis (podendo ou não estarem relacionados a esta classe). A tabela 2 mostra o número de patentes em relação ao tipo do polímero (FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007).

Tabela 2 – Número de patentes em relação ao tipo do polímero





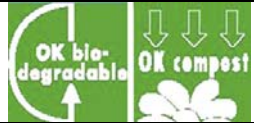
Tipo do polímero	Número de patentes
Poli(hidroxi alcanoato) (PHA)	312
Poli(ácido láctico) (PLA)	523
Policaprolactona (PCL)	85
Poli(hidroxi butirato) (PHB)	58
Poli(hidroxi butirato-co-valerato) (PHBV)	12
Biodegradável (sem polímero específico)	240
Geral (patentes com títulos gerais)	25

FONTE: FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007.

A área de polímeros biodegradáveis é um campo em desenvolvimento, com crescente utilização nos mais variados setores, embora ainda sejam verificadas poucas patentes (8,9%) relacionadas com aplicações. Vale a pena ressaltar que a análise foi efetuada por meio do título da patente, podendo tal fato ter se tornado uma fonte de erro no trabalho realizado (FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007).

As organizações de padronização e normas internacionais têm, cada vez mais, desempenhado um papel significativo na definição de um padrão para os polímeros e plásticos ambientalmente degradáveis. KRZAN et al. (2006) fizeram uma pesquisa verificando os mais importantes aspectos envolvidos quando o assunto é degradação e o aumento da quantidade de normas da Sociedade Americana de Normas (ASTM), do Comitê Europeu de Normas (CEN), da Organização Internacional de Normas (ISO) e do Instituto Alemão de Normas (DIN), relacionadas ao assunto. As certificações referentes aos polímeros e plásticos ambientalmente degradáveis também foram verificadas (tabela 3). As normas fornecem os parâmetros de desempenho específicos que o plástico deve atender, as formas de avaliação da degradação e ainda, a definição e a diferença entre os termos como: plástico biodegradável, degradável, compostável e oxi-biodegradável. Com base de fundamentação neste assunto, os métodos de teste padrão foram e estão sendo referenciados, servindo como base para o crescimento da pesquisa nesse setor (KRZAN et al., 2006).

Tabela 3 – Principais programas de certificação e marcas para a identificação dos polímeros e plásticos ambientalmente degradáveis

País	Organização	Norma	Símbolo
Estados Unidos	<i>Biodegradable Products Institute</i>	ASTM D6400	
Alemanha	<i>International Biodegradable Polymers Association and Working Groups</i>	DIN V 54900 or EN 13432 or ASTM D6400	
Japão	<i>Biodegradable Plastics Society</i>	ISO 14851 ff. and OECD 301C and JIS K 6950 ff.	
Finlândia	<i>Jätelaito Syhdistys</i>	EN 13432 and ISO 14851 ff.	
Bélgica	<i>AIB Vinçotte</i>	EN 13432 and ISO 14851 ff.	

FONTE: Adaptado de KRZAN et al., 2006.

O primeiro simpósio sobre tecnologias biodegradáveis aconteceu em 1987, nos Estados Unidos. “Embora nosso primeiro simpósio tenha sido bem recebido, os polímeros biodegradáveis ainda estão em sua fase inicial de desenvolvimento”, observou Harris, organizador do evento. A *Society of the Plastics Industry, Inc.* em meio ao crescente interesse em polímeros biodegradáveis e orgânicos e às novas tecnologias que os envolvem, organizou o segundo simpósio em 2006, em Chicago. Em julho de 2007, no Rio de Janeiro, técnicos e especialistas nacionais e internacionais discutiram o desenvolvimento de novas tecnologias no 1º Simpósio Internacional de Plásticos Degradáveis e Biodegradáveis. O evento foi realizado com o apoio do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), da Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas (ABIEF) e da Dover. Os temas em debate foram as propriedades dos plásticos

biodegradáveis, o processo de degradação, toxicidade, certificações e custos para o usuário. Estiveram em discussão, ainda, as diferentes correntes sobre o assunto. De um lado, houve os que reconheciam, entre as vantagens oferecidas pelo produto, o menor impacto ambiental ante a rapidez de sua assimilação na biosfera. Em oposição, os críticos ao plástico biodegradável, cujas teses foram defendidas por eles e discutidas no simpósio (<http://www.jorplast.com.br/jpjun07/notas.htm>, 2007).

Em consequência dos fatos anteriormente apresentados, a pesquisa e o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis têm sido cada vez mais atrativos entre a comunidade científica, como uma das formas de minimizar o impacto dos resíduos descartados no meio ambiente, mobilizando também ambientalistas em todo o mundo (LESINSKY; FRITZ; BRAUN, 2005; VOLOVA et al., 2007; YANG, YOON; KIM, 2005; SINGH; SHARMA, 2007).

1.4 BIODEGRADAÇÃO DE POLIURETANOS

1.4.1 A Classe de Poliuretanos

Foi em 1937, que o pesquisador Otto Bayer e seus colaboradores anunciaram, por meio da patente alemã número 728981, a possibilidade de obtenção de poliuretanos por meio da polimerização de diisocianatos com polióis (BAYER, 1937). O trabalho inicial consistiu na reação de diisocianatos com diaminas, produzindo uma poliuréia correspondente. O material obtido, no entanto,

foi infusível e altamente hidrofílico, reduzindo a sua aplicação. Já a utilização de dióis no lugar das diaminas, tais como o 1,4-butanodiol (BDO), produziu poliuretanos com propriedades interessantes na mesma área. Outros diisocianatos também foram utilizados como, por exemplo, o diisocianato de tetrametileno e de octametileno, na reação com outros compostos polihidroxilados, como a celulose (AGNELLI, 1983; HOWARD, 2002).

Um poliuretano (PU) pode ser definido como o polímero resultante da reação entre um isocianato e um composto hidroxilado, em que ambos podem ser di ou polifuncionais (Figura 5a), sendo que a estrutura característica da ligação uretânica é mostrada, em destaque, na Figura 5b (AGNELLI, 1983; JAYAKUMAR; NANJUNDAN; PRABAHARAN, 2006).

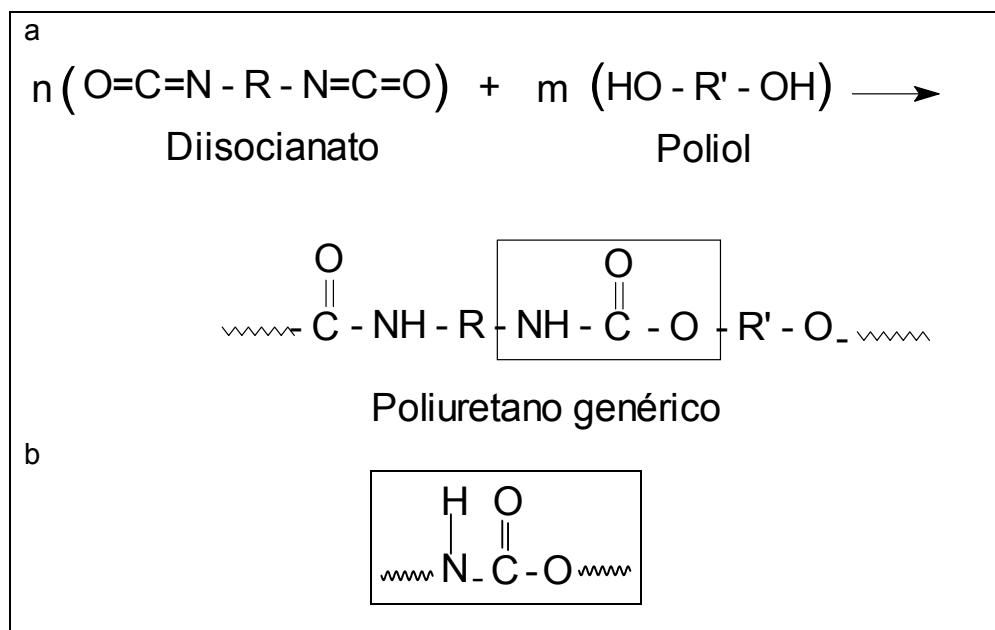


Figura 5 – Poliuretano genérico
Nota: (a) Reação geral de obtenção e (b) Ligação uretânica

Um poliuretano pode possuir uma configuração regular ou aleatória, linear ou com ligações cruzadas, fornecendo produtos de macios e flexíveis a rígidos e

insolúveis. A variação na estrutura dos poliuretanos implica também uma variação apreciável nas propriedades finais do produto, ou seja, quando se deseja obter um material com propriedades específicas, os segmentos de cadeia devem ser atenciosamente escolhidos. Além disso, a variação na composição dos poliuretanos também influencia a sua morfologia (SÁNCHEZ-ADSUAR; PASTOR-BLAS; MARTIN-MARTINEZ, 1996; KIM; KIM, 1998; VILAR, 2004; BOGDANOV; SCHACHT, 1999; BOGDANOV et al. 1999; SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000; OPREA; VLAD, 2002; HOWARD, 2002; BARRATT et al., 2003; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006; JAYAKUMAR; NANJUNDAN; PRABAHARAN, 2006).

1.4.2 Mercado de Poliuretanos

Os poliuretanos possuem ampla aplicação tecnológica em várias áreas tais como: materiais para revestimento, fibras, adesivos, borrachas, espumas e plásticos, considerando que sua estrutura pode variar de acordo com os constituintes utilizados para sua obtenção (SÁNCHEZ-ADSUAR; PASTOR-BLAS; MARTIN-MARTINEZ, 1996; KIM; KIM, 1998; BOGDANOV; SCHACHT, 1999; BOGDANOV et al., 1999; SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000; OPREA; VLAD, 2002; HOWARD, 2002; BARRATT et al., 2003; VILAR, 2004; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006; JAYAKUMAR, NANJUNDAN; PRABAHARAN, 2006; STANKUS et al., 2006; YEGANECH; TALEMI, 2007).

O mercado para poliuretanos, iniciado nos anos 1930, teve um crescimento de 10 milhões de toneladas em 2000, para um consumo mundial da ordem de 13,6

milhões de toneladas em 2005, com previsão de 16 milhões de toneladas, em 2010. Entre 2000 e 2005, a taxa média global anual de crescimento foi de 6,7%, com previsão de 4,2%, entre 2005 e 2010. Atualmente, os poliuretanos ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. Os maiores centros consumidores são América do Norte, Europa e o Continente Asiático.

A flexibilidade de escolha dos reagentes possibilita a obtenção de uma ampla variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, que permitem aos poliuretanos ocupar um papel importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho. Centenas de aplicações foram desenvolvidas para atender diversos segmentos do mercado (STANKUS et al., 2006; YEGANEH; TALEMI, 2007). Os materiais mais utilizados a partir dos mais diversos PUs na América Latina são apresentados na figura 6 (VILAR, 2004; www.polyurethanes.com.br, 2007).

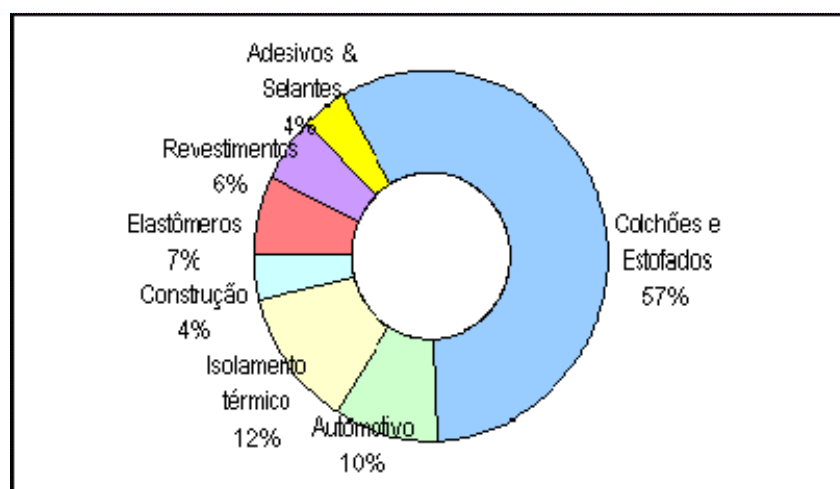


Figura 6 – Consumo de poliuretano por segmento na América Latina
Fonte: VILAR, 2004; www.polyurethanes.com.br, 2007

O mercado brasileiro de poliuretano, com aproximadamente 300.000 toneladas anuais, é cerca de 50% do total latino-americano e mais de 70% do Mercosul. Com a instalação, no Brasil, das fábricas de isocianatos e polióis, na década de 1970, o setor ganhou impulso e evoluiu rapidamente, sendo que, em 1980, já consumia 80 mil toneladas de poliuretanos. Quinze anos mais tarde, a demanda dobrou, tornando o Brasil o maior consumidor de PU na América Latina. O consumo aproximado por segmento, no Brasil, é mostrado na figura 7.

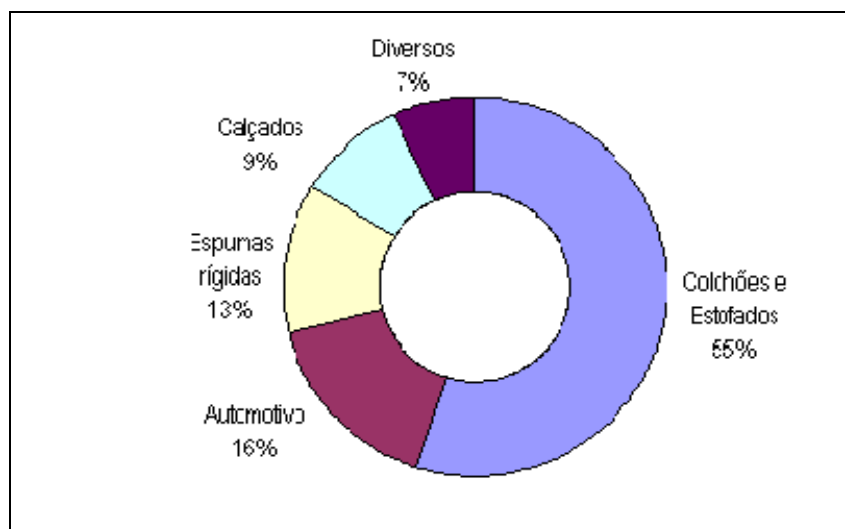


Figura 7 – Consumo de poliuretano por segmento no Brasil
Fonte: VILAR, 2004; www.polyurethanes.com.br, 2007

A produção das matérias-primas, relacionadas no próximo item, para poliuretanos aumentou, de 1999 a 2003, em torno de 5% anuais e cresceu, chegando a um aumento anual, em 2004, de 12%. A capacidade instalada de produção da indústria é de 280 mil toneladas anuais. Em faturamento, o mercado nacional fechou 2004 com um total estimado em 520 a 550 milhões de dólares. Em relação aos outros países e continentes, o uso de poliuretanos, no Brasil, é levemente superior ao da América Latina como um todo (1,1 quilo) e muito superior

ao da média do Leste Europeu e países do Pacífico, exceto o Japão (0,5 quilo para ambos). Já em relação aos países mais desenvolvidos, contudo, o consumo per capita do Brasil deixa muito a desejar (os países da NAFTA consomem 5,4 quilos, a Europa 4,5 quilos e o Japão, 4,1 quilos) (VILAR, 2004; www.polyurethanes.com.br, 2007).

Em 2006, a indústria de insumos para poliuretanos, principalmente MDI, TDI, poliól poliéter e poliól poliéster, voltou a registrar crescimento significativo. O consumo aparente nacional aumentou 6,9% em relação a 2005, alcançando 332,8 mil toneladas. A produção nacional teve incremento de 7,9%, atingindo 245,8 mil toneladas em 2006. As importações, que somaram 103,3 mil toneladas, declinaram 1,8% em relação a 2005. Houve queda de 24,4% nas exportações, que chegaram a 16,3 mil toneladas. Tanto o crescimento no consumo quanto na produção foram superiores ao aumento do PIB brasileiro. O bom desempenho é atribuído à retomada de setores como a construção civil, ao crescimento verificado na indústria do mobiliário e à ampliação do uso de poliuretanos no segmento de adesivos (ABIQUIM, 2006).

1.4.3 Matérias-Primas

1.4.3.1 Isocianatos

Os isocianatos orgânicos utilizados na síntese dos poliuretanos podem ser representados pela fórmula geral $R(-N=C=O)_n$, sendo que:

- R é principalmente um radical aromático ou alifático;
- n é a funcionalidade, que normalmente é igual a 2 (diisocianato), ou superior (poliisocianato).

A seleção do isocianato é baseada nos seguintes fatores: funcionalidade, estrutura química, massa molar, reatividade e disponibilidade do material no mercado.

Os isocianatos importantes na produção de poliuretanos são:

- Diisocianato de hexametileno (HDI);
- Diisocianato de tolileno 80:20 (TDI), mistura dos isômeros 2,4 e 2,6;
- Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI);
- Diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico (MDI polimérico).

Os isocianatos contêm um alto grau de insaturação, $R - N = C = O$. Reagem com relativa facilidade com um grande número de grupamentos por meio de adição à dupla ligação nitrogênio-carbono. Os grupos mais importantes que reagem com os diisocianatos são amino e hidroxila. Reações secundárias também podem ocorrer entre isocianatos e uréias ou uretanos já formados. Os produtos da reação de adição geralmente são estáveis. Além disso, isocianatos podem formar dímeros, trímeros e até mesmo homopolímeros (AGNELLI, 1983; ALMEIDA et al., 2000; JEONG; KIM; CHOI, 2000).

1.4.3.2 Polióis

Os polióis utilizados na preparação de poliuretanos são compostos de relativa baixa massa molar, normalmente entre 500 a 8000, os quais possuem hidroxilas terminais. A característica mais importante desses compostos é a funcionalidade que, neste caso, é o número de hidroxilas terminais por molécula. A funcionalidade dos polióis varia de 1,8 a 4,0, porém os valores mais comumente encontrados estão entre 2 (dióis) e 3 (trióis) (AGNELLI, 1983; VILAR, 2004).

Fundamentalmente, a estrutura química, a massa molar e a funcionalidade, são características que especificam as diferentes classes e séries de polióis. Vários grupos analisaram a influência dessas características dos polióis na estrutura e nas propriedades de vários poliuretanos elastoméricos (AGNELLI, 1983; ZAWADZKI, 1993, 1996).

As principais classes de polióis, as quais atuam como referência para um dos métodos de classificação dos poliuretanos, são:

- Polióis-poliéteres: são principalmente aqueles baseados no poli(óxido de etileno) glicol e poli(óxido de propileno) glicol. Os poliuretanos baseados em polióis-poliéteres são, de maneira geral, mais flexíveis e mais macios;
- Polióis-poliésteres: o mais utilizado é o poli(adipato de etileno) com hidroxila terminal. Os produtos obtidos dos polióis poliésteres geralmente são mais rígidos e possuem menor resistência à luz solar, oxidativa e à hidrólise;

- Polióis de hidrocarbonetos: possuem hidroxila terminal e também podem ser usados para obtenção de poliuretanos. Nessa classe, destaca-se o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH).

1.4.3.3 Extensores de cadeia e agentes de ligação cruzada

Para se obter um poliuretano de alta massa molar são utilizados compostos di ou tri-funcionais, de baixa massa molar, denominados extensores de cadeia (para $f = 2$) ou agentes de ligação cruzada (para $f > 2$). Na tabela 4, apresentada a seguir, são mostrados alguns extensores de cadeia e agentes de ligação cruzada mais utilizados nas sínteses de poliuretanos (BAKUS, 1988).

Tabela 4 – Extensores de cadeia e agentes de ligação cruzada

Compostos	Material obtido
Etileno-glicol	Poliuretano
1,3 – Propanodiol	Poliuretano
1,4 – Butanodiol	Poliuretano
1,5 – Pentanodiol	Poliuretano
1,6 – Hexametilenediol	Poliuretano
1,2 – Etanol-amina	Poliuretano-uréia
Trimetilolpropano	Poliuretano com ligações cruzadas
1,2,3 – Triidroxipropano (glicerol)	Poliuretano com ligações cruzadas
2,2' – Diidroxisopropil-n-anilina (isonol)	Poliuretano

Variando o tipo de extensor ou agente de ligação cruzada, varia a estrutura química, comprimento da cadeia e as propriedades físicas e mecânicas do produto final (JHURRY; DEFFIEX, 1997).

1.4.4 Obtenção dos Poliuretanos

Para um polímero com estrutura parcialmente definida e com requisitos específicos para a aplicação do mesmo, alguns estudos devem ser feitos de modo a otimizar as condições de reação (SANTOS, ZAWADZKI, 2000; AGNELLI, 1983). Os critérios abrangem, principalmente:

- escolha dos monômeros e de suas proporções, que devem ser controladas;
- escolha da técnica de polimerização: na ausência de solvente (em massa) ou na presença de solvente (em solução). Caso a segunda técnica seja utilizada, é importante definir qual o solvente ou mistura de solventes será aplicado;
- escolha das variáveis reacionais, tais como: tempo, temperatura, pressão (positiva ou negativa), atmosfera, agitação e catálise;
- escolha do processo de formação do poliuretano, o qual consiste em polimerização em uma única etapa (“*one shot*”) ou em duas etapas (“*two steps*”).

No processo em uma única etapa, todos os constituintes são misturados (poliol, diisocianato, extensor de cadeia ou agente de ligação cruzada e catalisador, caso necessário) e, após a fase de reação inicial controlada, pode ocorrer a moldagem, caso a polimerização seja feita em massa; ou a formação de filmes, caso seja em solução. Geralmente, esse material é ainda curado, sob condições

controladas de tempo, temperatura e pressão (BACKUS, 1988; ALMEIDA et al., 2000; AKCELRUD, 2007).

Para o processo em duas etapas, que é o mais usado para os elastômeros de poliuretano, a síntese envolve a formação de um pré-polímero de baixa massa molar, seguida da reação de extensão de cadeia, na qual a alta massa molar é atingida podendo, também, ocorrer a formação de ligações cruzadas (ALMEIDA et al., 2000; AKCELRUD, 2007). Estas etapas são descritas a seguir:

- **Formação do pré-polímero**

A formação do pré-polímero ocorre quando da reação entre o diisocianato escolhido (em excesso) e o polioliol (que pode ser poliéter, poliéster ou poliéster-amida, com hidroxilas terminais) conforme demonstra a figura 8 (ZAWADZKI, 1993, 1996; BOGDANOV; SCHACHT, 1999; BOGDANOV et al., 1999).

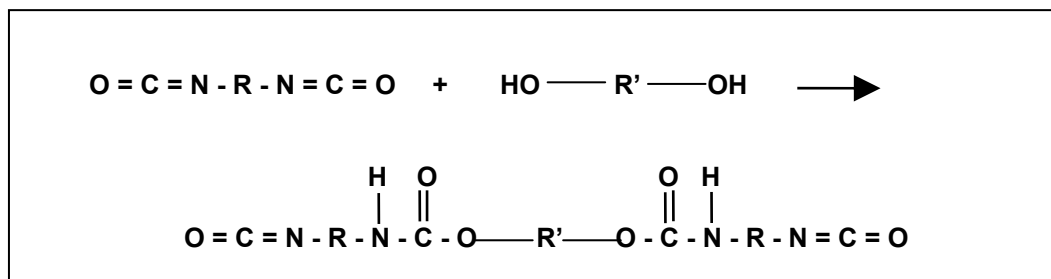


Figura 8 – Reação de obtenção do pré-polímero

Este material resultante é um líquido viscoso, de baixa massa molar e contém grupos NCO livres terminais (ALMEIDA et al., 2000; VILAR, 2004).

- **Extensão de cadeia**

Esta etapa ocorre com a adição de compostos di-funcionais, contendo hidrogênios reativos (tais como dióis, diaminas ou aminoálcoois), ao pré-polímero, formando compostos de alta massa molar, porém lineares e solúveis na maioria dos solventes orgânicos. Os poliuretanos que apresentam essas características são classificados como termoplásticos, conforme apresentado na figura 9 (BOGDANOV; SCHACHT, 1999; BOGDANOV et al., 1999; ALMEIDA et al., 2000; HEIJKANTAS et al., 2005).

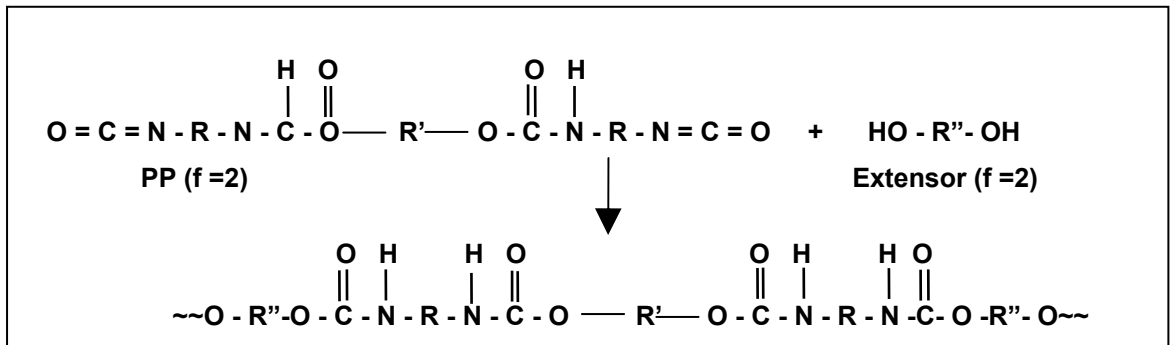


Figura 9 – Reação de formação do poliuretano linear

- **Formação de ligações cruzadas**

A formação de ligações cruzadas, através de um adequado processo de cura do poliuretano, será possível se forem satisfeitas, pelo menos, uma das seguintes condições:

- emprego de polióis com funcionalidade maior do que dois;
- se forem utilizados agentes de ligação cruzada, geralmente compostos de baixa massa molar, com funcionalidade igual ou maior que três (figura 10) (JAYAKUMAR; NANJUNDAN; PRABAHARAN, 2006).

alternam na cadeia polimérica através de ligações uretânicas. Esses blocos distintos são chamados segmentos flexíveis e segmentos rígidos. Estes polímeros são representados basicamente por três componentes descritos de forma geral pela equação 1:



sendo P o polioli, D o diisocianato e C o extensor de cadeia ou o agente de ligação cruzada (ALMEIDA et al., 2000; SANTERE et al., 2005; VODA et al., 2006 a,b).

Em relação aos outros elastômeros, os poliuretanos elastoméricos segmentados têm propriedades físico-mecânicas e químicas superiores. Assim, nas pesquisas recentes dos elastômeros de poliuretano, tem sido destinada uma atenção considerável ao esclarecimento das relações estrutura-propriedades desses polímeros (VODA et al., 2006 a,b).

Os segmentos flexíveis são normalmente formados por polióis borrachosos na temperatura de utilização do polímero (possuem a temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente). Dessa forma, em condições ambientais, os segmentos flexíveis são “líquidos” sob o aspecto termodinâmico, conferindo ao polímero flexibilidade e extensibilidade (ZHUOHONG et al., 2006; VODA et al., 2006b).

Os segmentos rígidos, que têm T_g acima da temperatura ambiente, são geralmente formados pela reação de extensão de cadeia entre um grupamento diisocianato terminal e um diol de baixa massa molar (figura 11) (VILAR, 2004; LABOW et al., 2005; SANTERRE et al., 2005).

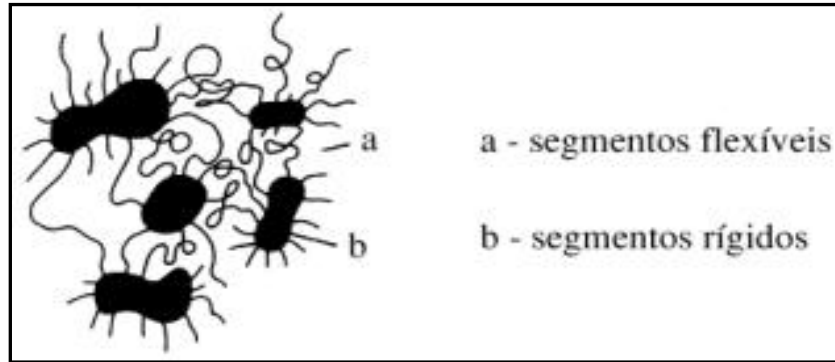


Figura 11 – Ilustração dos segmentos flexíveis e rígidos nos poliuretanos segmentados
 Fonte: <http://www.poliuretanos.com.br>, 2007

Os segmentos flexíveis e os rígidos dos poliuretanos segmentados geralmente não são termodinamicamente compatíveis. Via de regra, segmentos flexíveis são apolares ou pouco polares enquanto os rígidos são polares. Tal fato pode provocar, preferencialmente, a existência de interações intermoleculares secundárias entre segmentos iguais (figura 12). As principais interações secundárias, notadamente as ligações hidrogênio, são as que ocorrem entre os segmentos rígidos, formando ligações cruzadas físicas virtuais. A consequência estrutural fundamental dessas interações preferenciais é o aparecimento de domínios distintos, resultando na separação de fases. Muitas pesquisas têm demonstrado que há grande influência da estrutura química e da massa molar dos segmentos flexíveis e dos rígidos, além da influência da composição do sistema uretânico no grau de separação de fases e na formação e na estrutura dos domínios rígidos (JEONG; KIM; CHOI, 2000; NUNES et al., 2001; SANTERRE et al., 2005; SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000; VODA et al., 2006 a,b; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006; ZHUOHONG et al., 2006).

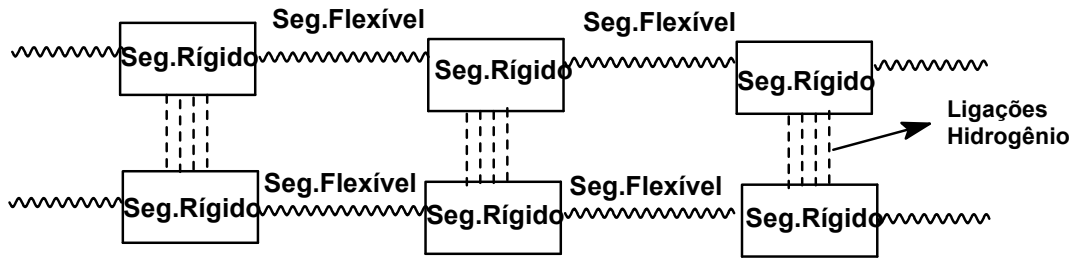


Figura 12 – Representação da separação de fases nos poliuretanos

Há que se considerar, ainda, que a existência das interações secundárias entre segmentos semelhantes, resultando na separação de fases, pode acarretar uma influência nas propriedades resultantes dos polímeros finais.

A caracterização dos poliuretanos elastoméricos abrange a determinação da estrutura e das propriedades físico-mecânicas desses polímeros. Entretanto, na maioria dos poliuretanos analisados, surgem dificuldades para a elucidação estrutural porque os fenômenos de interesse são obscurecidos por um ou mais dos seguintes fatores competitivos:

- interações específicas entre o segmento rígido e o flexível, por exemplo, que resulta em mistura de fases (figura 13), a existência de cristalinidade em uma ou nas duas fases segmentais;
- a presença de ligações cruzadas na fase do segmento flexível ou do rígido, que podem aumentar ou diminuir a segregação de fases (SÁNCHEZ-ADSUAR; PASTOR-BLAS; MARTIN-MARTINEZ, 1996; JHURRY; DEFFIEUX, 1997; BOGDANOV; SCHACHT, 1999; BOGDANOV et al., 1999; HOWARD, 2002; JAYAKUMAR; NANJUNDAN; PRABAHARAN, 2006).

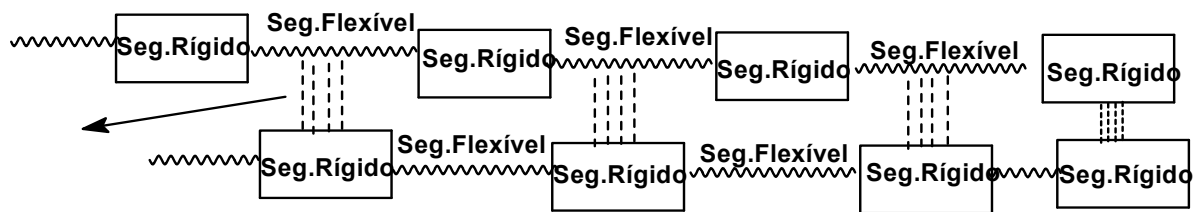


Figura 13 – Representação da mistura de fases nos poliuretanos

Devido à sua vasta aplicação, às propriedades que podem apresentar, à grande versatilidade e ao consumo crescente, os poliuretanos, com o passar dos anos, estão sendo bastante estudados como sendo susceptíveis à biodegradação (NAKAMURA et al., 1996; PKHAKADZE et al., 1996; KIM; KIM, 1998; OPREA; VLAD, 2002; GORNA; GOGOLEWSKI, 2003; MEHRDAD; SHARIFI-SANJANI, 2003; HEIJKANTAS et al., 2005), principalmente para a sua utilização na área de engenharia biomédica (RUTKOWSKA et al., 2002; TANG; LABOW; SANTERRE, 2003; HSU; CHOU, 2004; YEGANEH; LAKOURAJ; JAMSHIDI, 2005). Nesta área, a utilização adequada depende muito das propriedades do polímero, como por exemplo: orientação molecular, cristalinidade, ligações cruzadas, bioestabilidade e biocompatibilidade. Além disso, é importante considerar a presença de grupamentos químicos na cadeia molecular que permitam a difusão da água para o interior do polímero, promovendo a hidrólise e facilitando a acessibilidade do sistema enzimático, condições necessárias para ocorrer a biodegradação. Sendo assim, a biodegradação está associada às diferentes amostras de poliuretano, as quais podem ser atribuídas à variedade nas propriedades e na composição química (HUANG, 1985; KIM; KIM, 1998; BOGDANOV et al., 1999; HOWARD, 2002; BARRATT et al., 2003; ROSA; PANTANO-FILHO, 2003; GUAN et al., 2005; HEIJKANTAS et al., 2005; KUMAR et al., 2007).

Por exemplo, Huang e Roby (1986) observaram que a presença de cristalinidade limita a acessibilidade da degradação à cadeia polimérica e que a degradação de poliuretanos procede de maneira seletiva: regiões amorfas degradam preferencialmente às regiões cristalinas. Isto pôde ser observado em poliuretanos com longas unidades repetitivas e grupos hidrolíticos, tendo menor possibilidade de ocorrer o empacotamento de regiões cristalinas dentro do PU. Polímeros com essas características são mais acessíveis à biodegradação (ANDRADY, 1996; TANG; LABOW; SANTERRE, 2003; MARTEN; MÜLLER; DECKWER, 2005; BIKIARIS, PAPAGEORGIU; ACHILIAS, 2006; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006; MORANCHO et al., 2006).

1.4.6 Mecanismos de Biodegradação de Poliuretanos

Vários artigos têm sido apresentados sobre a facilidade do ataque de microrganismos, principalmente de fungos, aos poliuretanos. Destacam-se como mais susceptíveis ao ataque por essa espécie microbiana, aqueles à base de poliésteres (BARRATT et al., 1995; KIM; KIM, 1998; RUTKOWSKA et al., 2002; KUMAR et al., 2007).

Alguns dos fungos utilizados para este fim já foram estudados, tais como: *Chaetomium globosum*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus niger*, *Curvularia senegalensis*, *Fusarium solani*, *Aureobasidium pullulans*, *Clasdosporium sp* (KIM; KIM, 1998; HOWARD, 2002; KUMAR et al., 2007).

Com relação às bactérias, a ação em poliuretanos também tem sido reportada. Foram isoladas 16 espécies capazes de degradar poliuretano à base de poliéster, no entanto, em alguns casos, estudos revelaram um decréscimo muito acentuado e brusco nas propriedades de força de tensão e de alongamento depois de três dias de incubação. Por este ponto, focaliza-se mais o estudo com fungos do que com bactérias, pois os fungos possuem uma maior habilidade de colonização em materiais sólidos, além de não promoverem um decréscimo tão acentuado nas propriedades mecânicas em tão pouco tempo de contato microrganismo-material (KAY; McCABE; MORTON, 1993; HOWARD, 2002).

As enzimas produzidas por fungos e bactérias são as responsáveis pela cisão das cadeias para que obtenham materiais nutrientes. Elas são proteínas complexas que atuam como catalisadores nos processos biológicos, sendo facilmente desnaturadas pelo calor, por agitação intensa, por ondas ultravioletas, por ondas ultra-sonoras e por substâncias químicas como ácidos e bases (HOWARD, 2002; ROSA; PANTANO FILHO, 2003; CHRISAFIS, PARASKEVOPOULOS; BIKIARIS, 2006; KUMAR et al., 2007).

A degradação microbiana de poliuretanos à base de poliéster por enzimas, segundo AKUTSU et al. (1998) tem sido estudada. Estudos indicaram que enzimas esterases ou lipases degradam o PU em duas etapas: adsorção hidrofílica na superfície do PU, seguida por hidrólise preferencialmente da ligação éster (KAY; McCABE; MORTON, 1993; PKHAKADZE et al., 1996; GROOT et al., 1997; HOWARD, 2002; ROSA et al., 2003; SANTERRE et al., 2005; YEGANECH; TALEMI, 2007).

Alguns dos estudos de degradação já realizados a partir de poliuretanos são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 – Alguns estudos relatados na literatura sobre a degradação de poliuretanos

Componentes do poliuretano	Análise de biodegradação	Caracterização	Referências
Poli(adipato de etileno glicol) com TDI	Mudanças nas propriedades físicas do polímero	Propriedades mecânicas, espectroscopia na região do infravermelho	Kay, McCabe & Morton, 1993.
Poli(adipato de etileno glicol) ou poli(oxitetrametileno) glicol com TDI ou HMDI	Degradação enzimática	Viscosidade intrínseca, propriedades mecânicas	Pkhakadze <i>et al</i> , 1996
Poli(adipato de hexametileno) diol com MDI ou HDI	Degradação enzimática e hidrolítica; biodegradação	Massa molar, propriedades térmicas, perda de massa.	Kim & Kim, 1998
HDI e óleo de rícino	Tampão fosfato pH 7,4	Perda de massa, FTIR, ressonância magnética nuclear, propriedades térmicas	Yeganech & Hojati-Talemi, 2007
Polietileno glicol com MDI	Fase líquida com microrganismos	Propriedades mecânicas do polímero; aumento da densidade populacional dos microrganismos	Kumar <i>et al</i> , 2007

NOTA: *HDI – diisocianato de hexametileno; HMDI – diisocianato de 4,4' dicicloexilmetano; MDI – diisocianato de 4,4'-difenilmetano; TDI – diisocianato de tolieno; FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

A degradação de poliésteres por lipases acontece pela cisão da cadeia através da hidrólise simples não-enzimática, seguida da enzimática. O mecanismo de degradação da poli(ϵ -caprolactona), por exemplo, é iniciado pela hidrólise da cadeia do polímero ao ácido hidroxietanóico, um intermediário de oxidação que, na seqüência, sofre oxidação para acetil coenzimaA, o qual pode sofrer degradação adicional pelo ciclo dos ácidos tricarbóxicos (TCA), conforme a figura 14 (MATSUMURA, 2005).

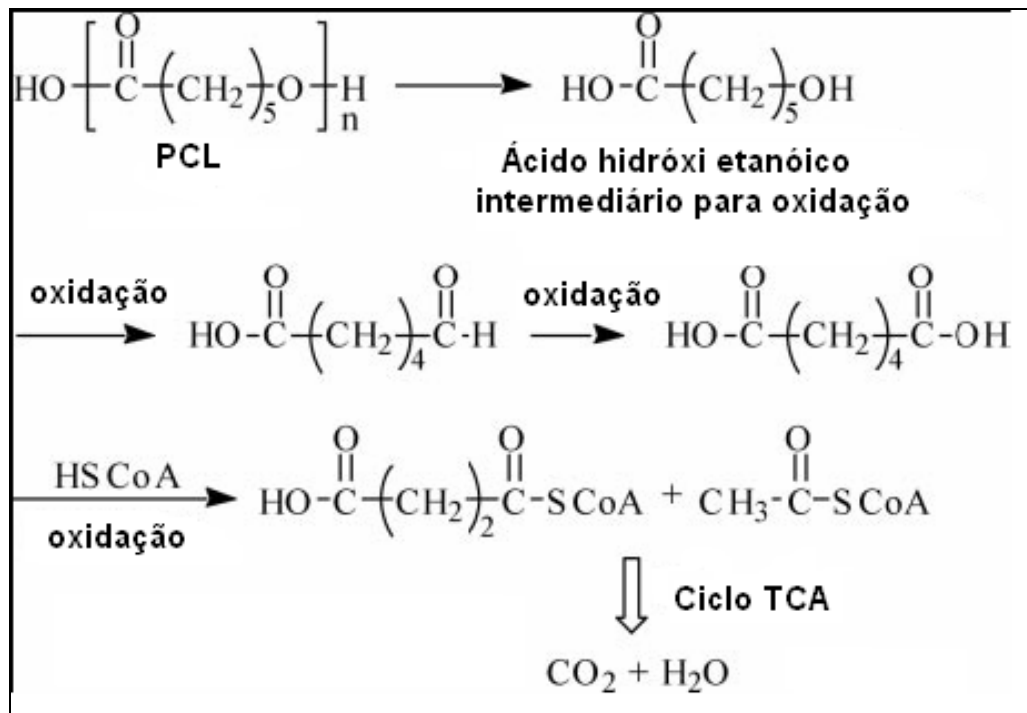


Figura 14 – Mecanismo de biodegradação da poli(ε-caprolactona) (PCL)
Fonte: MATSUMURA, 2005

Um das razões por que um poliuretano é resistente à biodegradação pode estar correlacionada à complexidade dos segmentos do uretano. Poliuretanos convencionais são produzidos usando diisocianatos reativos, como o TDI.

Sendo assim, ainda não está muito claro se a ligação uretânica também pode ser hidrolisada. No entanto, OWEN et al. (1996) relataram que o fungo *Exophila jeanselmei* pode metabolizar o composto de baixa massa molar N-toluilcarbamato, que possui uma estrutura que se assemelha aos poliuretanos baseados em diisocianato de tolueno (TDI), produzindo tolueno diamina. A figura 15 mostra o caminho proposto para a biodegradação do composto modelo por *Exophila jeanselmei* (MATSUMURA, 2005).

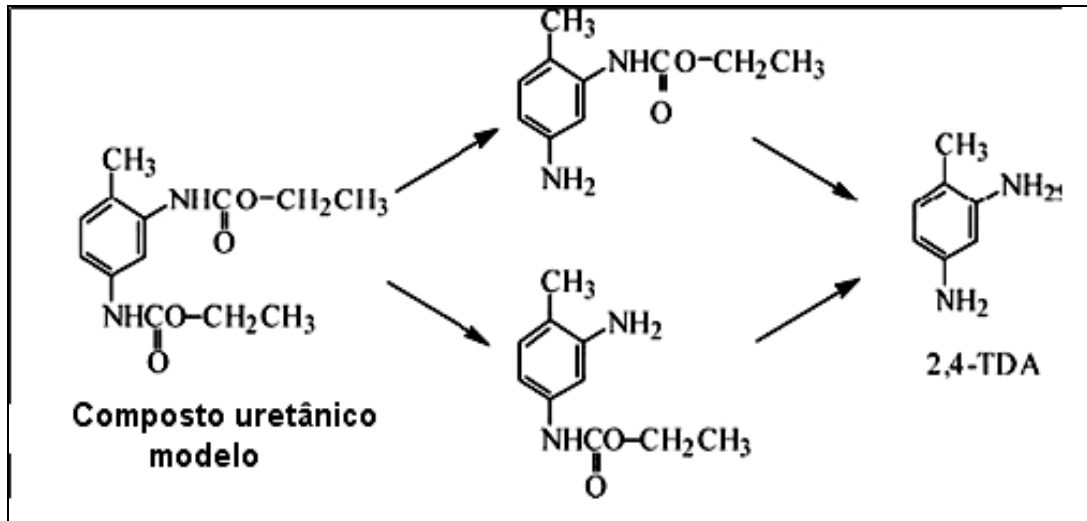


Figura 15 – Proposta de biodegradação de um composto uretânico-modelo por *Exophila jeanselmei*
 Fonte: MATSUMURA, 2005

A bactéria gram-negativa *Comamonas acidovorans*, isolada por NAKAJIMA-KAMBE et al. (1995, 1997), foi citada como sendo capaz de degradar poliuretanos sólidos. A enzima degradante possui características únicas: um domínio que se liga à superfície hidrofóbica do poliuretano e um domínio catalítico. A estrutura da enzima é semelhante ao PHB depolimerase, porém, não há nenhuma similaridade entre a seqüência de amino-ácido da esterase de poliuretano com a PHB depolimerase (NAKAJIMA-KAMBE et al., 1995, 1997; NOMURA et al., 1998).

SANTERRE et al. (1994) e WANG et al. (1997) mostraram que a colesterol esterase degrada poli(éster-uretano) sintetizado com poli(caprolactona)diol, TDI e etileno diamina, separando o segmento rígido.

SOEDA et al. (2004, 2005) propuseram a síntese de um poliuretano biodegradável de maneira alternativa e não convencional. A policondensação de uretanodiol biodegradável foi obtida através da reação do etileno carbamato com 1,6-hexametilenodiamina. Numa segunda etapa, foi adicionado adipato de etila ou dietilcarbonato, formando respectivamente, o poli(éster-uretano) e o poli(carbonato-

uretano). Os poliuretanos foram facilmente transformados por *lipase* em um monômero/oligômero cíclico, na presença de um solvente orgânico. Assim, os produtos produzidos são quimicamente recicláveis, ou seja, podem ser novamente polymerizados, além de serem biodegradáveis (SOEDA et al., 2004, 2005; MATSUMURA, 2005). A síntese é mostrada na figura 16.

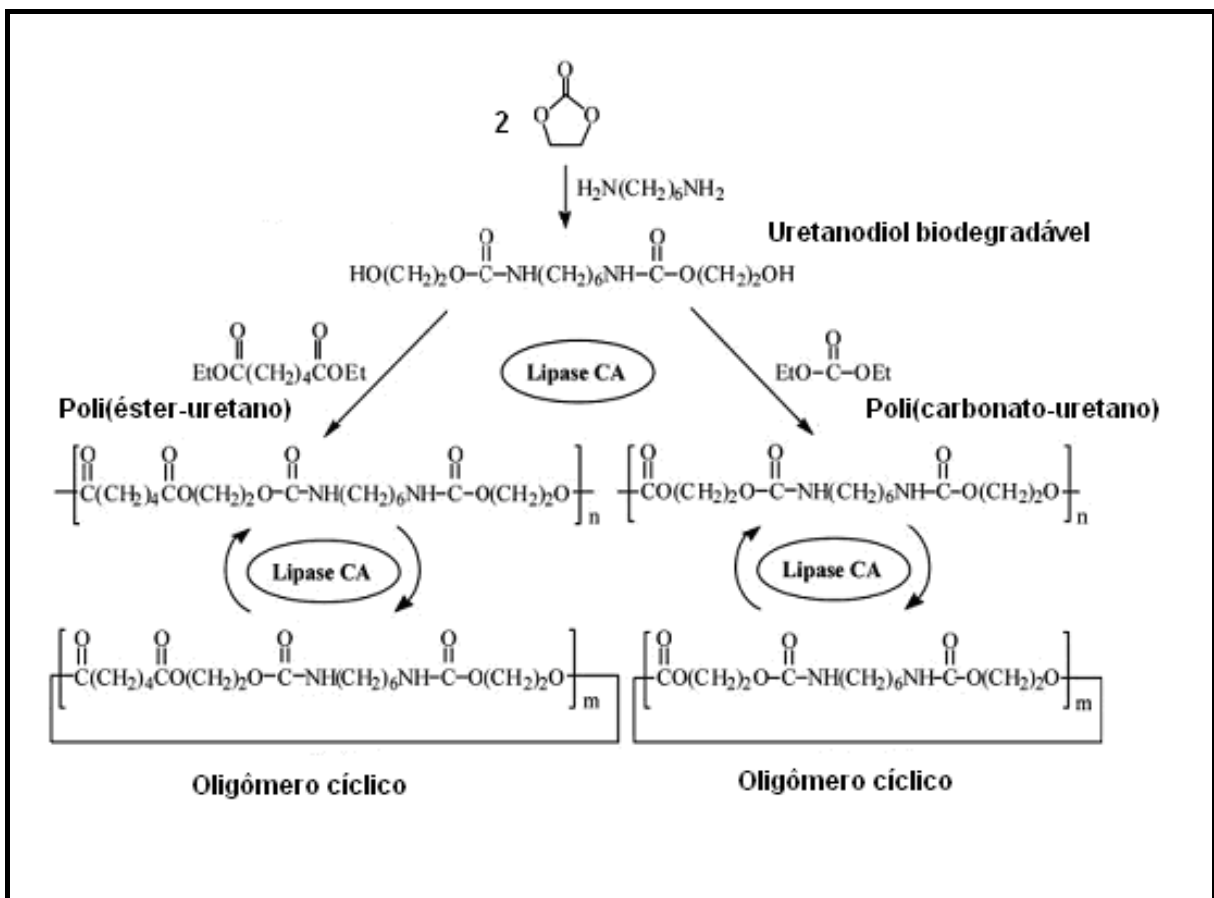


Figura 16 – Síntese enzimática e reciclagem química de poliuretanos biodegradáveis
Fonte: MATSUMURA, 2005

1.5 OS FUNGOS COMO AGENTES DE BIODEGRADAÇÃO

O fungo da podridão branca, *Pleurotus sajor-caju*, é constituído por um complexo enzimático com grande potencial aplicativo que o torna capaz de atuar sobre os principais componentes estruturais lignocelulósicos, além de outras propostas como descoloração de corantes e biodegradação de substâncias orgânicas. É um organismo capaz de produzir uma ampla faixa de enzimas ligninocelulolíticas quando cultivado em meios adequados (SILVA, 2001). Além dessa capacidade de degradação do complexo celulose-lignina em áreas industrializadas, os fungos do gênero *Pleurotus sp.* têm a habilidade de reduzir hidrocarbonetos complexos em compostos elementares que não são tóxicos ao meio ambiente (ANDRADY, 1996; TRABULSI, 1999; TORTORA; FUNKE; CASE, 2000; MOKFINSKI; RIBEIRO; BOSCHCO, 2003; REDDY et al., 2003; RODRÍGUEZ et al., 2004; KAMIDA et al., 2005). O *P. sajor-caju* foi o microrganismo utilizado no presente trabalho para ensaios de biodegradação em fase sólida e líquida, já que alguns estudos mostram a utilização de fungos específicos para biodegradação de polímeros (KIM et al., 2000; BARRAT et al., 2003; FRIEDRICH et al., 2007).

Os fungos são seres eucarióticos e podem ser unicelulares ou filamentosos. Os unicelulares são as leveduras (figura 17), distribuídas em dois Filos do Reino Fungi, com diâmetro das células entre 1 e 5µm. Cerca de 680 espécies de leveduras são conhecidas. Os fungos filamentosos ou bolores (figura 18) consistem em hifas que se ramificam em várias direções coletivamente. O conjunto de hifas é denominado micélio. São heterotróficos e nutrem-se tanto da matéria orgânica morta

(fungos saprofíticos), como da viva (fungos parasitários). Suas células possuem vida independente e não se reúnem para formar tecidos verdadeiros.



Figura 17 – Fungos unicelulares (leveduras)
Fonte: www.pgodoy.com, 2007

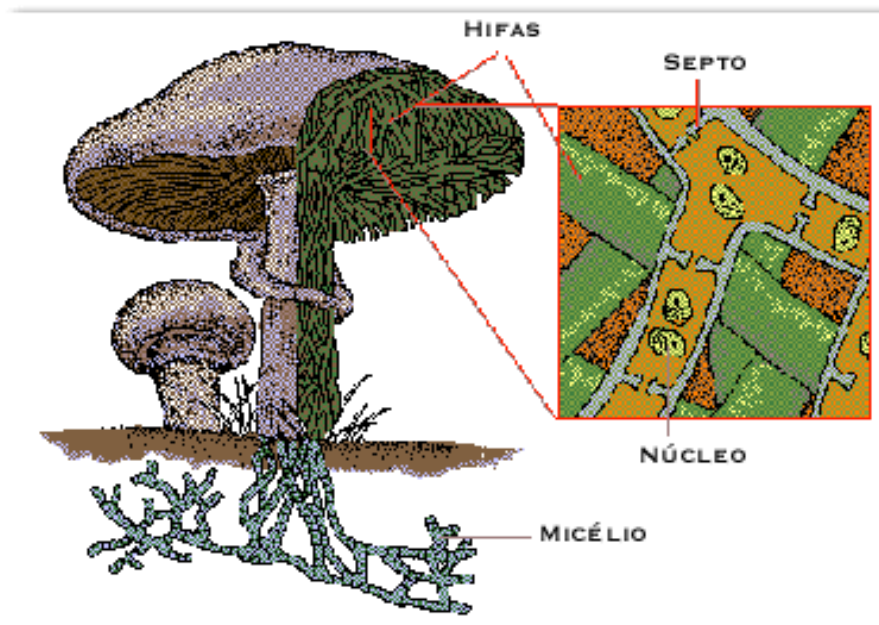


Figura 18 – Fungos pluricelulares (filamentosos ou bolores)
Fonte: www.estudanet.hpg.ig.com.br, 2007

Os fungos são ubíquos e o vento age como importante veículo de dispersão de seus propágulos e de fragmentos de hifas. Desta forma, podem ser encontrados

no solo, na água, nos vegetais, em animais, no homem e em detritos, em geral (TRABULSI, 1999; TORTORA; FUNKE; CASE, 2000).

Vários são os fatores físicos que podem influenciar o seu crescimento, podendo-se destacar a luz e outras radiações, temperatura, gravidade além, é claro, dos requisitos nutricionais, que podem ser classificados em: macronutrientes (carbono, hidrogênio, oxigênio, fósforo, potássio, nitrogênio, enxofre) e micronutrientes (ferro, cobre, manganês, zinco e molibdênio) (PUTZKE; LOPES-PUTZKE, 2002).

Os fungos são organismos extremamente importantes para o equilíbrio da natureza, desempenhando o papel de agentes decompositores das substâncias orgânicas, degradando restos de plantas e animais. Podem ser encontrados nos mais diversos ambientes e sobre, praticamente, todos os substratos, desde que haja disponibilidade de nutrientes (PUTZKE; LOPES-PUTZKE, 2002; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Como biodegradadores naturais, os fungos encontram no solo, nas árvores, nas plantas, nas frutas, as substâncias necessárias para o seu desenvolvimento, principalmente macromoléculas insolúveis, as quais precisam ser degradadas primeiramente em unidades monoméricas solúveis antes de serem absorvidas. Polissacarídeos, proteínas, ligninas e outros compostos de alta massa molar, ou insolúveis, não podem ser incorporados diretamente, tendo que ser reduzidos. Os fungos absorvem nutrientes através da membrana plasmática, como compostos de baixa massa molar dissolvidos em água. Para conseguirem realizar tal feito, esses organismos secretam enzimas especiais para o meio exterior, conseguindo reduzir o tamanho e aumentar a solubilidade das moléculas. Os dissacarídeos, por exemplo, podem ser incorporados pelo fungo na forma intacta, ou podem ser inicialmente

hidrolisados. Maltose, celobiose ou sacarose são alguns dos principais dissacarídeos que podem servir de substratos aos fungos (PUTZKE; LOPES-PUTZKE, 2002).

A quantidade de aplicações para os fungos é muito grande. Constituem a base de uma ampla variedade de processos industriais de fermentação, tais como a elaboração do pão, do vinho e da cerveja, a fermentação da semente de cacau e a preparação de certos queijos. Cerca de quase 400 espécies de cogumelos são usados na alimentação humana. Algumas espécies são largamente cultivadas, como o basidiomiceto *Agaricus campestris*, popularmente conhecido como champignon (AMABIS, 2002). São empregados como fixadores de substâncias radioativas, na produção de muitos ácidos orgânicos e de algumas preparações vitamínicas e, desde 1940, os fungos têm sido largamente empregados na indústria farmacêutica para manufatura de certos antibióticos, entre os quais, destaca-se a penicilina (MUKHOPADHYAY; CHATTERJEE; GUHA, 2002; REDDY et al, 2003; ROCHA; DIAS, 2004).

Entretanto, quando se depara com o assunto “malefícios causados por fungos”, logo vem à mente os problemas resultantes do ataque desses fungos, seja na saúde humana (micoses, reações alérgicas) ou nos alimentos. Também costumam causar o apodrecimento de roupas, de objetos de couro, de madeira e a grande parte das enfermidades nas plantas e nos animais (TRABULSI, 1999; TORTORA; FUNKE; CASE, 2000; PUTZKE; LOPES-PUTZKE, 2002).

1.5.1 Fungos do Gênero *Pleurotus*

Os microrganismos do gênero *Pleurotus* são fungos basidiomicetos que podem ser distinguidos de todos os outros fungos por possuírem basídio, uma estrutura reprodutiva microscópica, em forma de clava, na qual ocorre a cariogamia e a meiose. Em meios de cultivo especiais, essa classe de fungos desenvolve-se formando colônias filamentosas as quais possuem hifas septadas. Muitos basidiomicetos não possuem odor e nem sabor, algumas espécies são comestíveis, mas para serem comercialmente interessantes precisam ter textura e paladar adequados (PELCZAR JUNIOR; CHAN; KRIEG, 1996).

Na natureza, muitas espécies de *Pleurotus*, são utilizadas por insetos e por outros animais como alimento ou como local para criação. Crescem principalmente sobre madeira em decomposição e outros resíduos de origem vegetal e causam a podridão branca da madeira (figura 19).



Figura 19 – *Pleurotus*- fungo que causa a podridão branca da madeira
Fonte: www.nemf.org, 2007; www.botit.botany.wisc.edu, 2007

No cultivo de *Pleurotus* na natureza podem ser observadas duas fases: a fase vegetativa e a fase reprodutiva. A fase vegetativa corresponde à colonização do

substrato no cultivo e na colonização de troncos de madeira em decomposição, pelo micélio fúngico nas florestas temperadas e tropicais. Nessa fase, o fungo secreta enzimas que degradam moléculas orgânicas de alta massa molar, produzindo compostos orgânicos solúveis que são utilizados para a nutrição do próprio microrganismo. Deste processo, resulta o crescimento do micélio com formação de novas hifas que passam a colonizar todo o substrato. Após cerca de 20 a 30 dias, o substrato está totalmente coberto pelo micélio de coloração branca com aspecto de algodão. Acredita-se que a mudança nas condições de estímulos ambientais como umidade, luminosidade, temperatura e aeração favoreçam o aparecimento dos primórdios de frutificação que são semelhantes a cabeças de alfinete e que representam micélios (DURANT; ESPÓSITO, 1997; DIAS, 2003; MOKFINSKI; RIBEIRO; BOSCHCO, 2003).

As fontes de carbono adequadas para o crescimento do micélio são: amido, glucose, frutose, maltose, manose, pectina, celulose e lignina. As fontes de nitrogênio usadas pelo *Pleurotus* são: peptona, caldo de milho, grão de soja amassado e pulverizado, fermento em pó, sulfato de amônio, asparagina, serina, alanina e glicina (MUKHOPADHYAY; CHATTERJEE; GUHA, 2002; REDDY et al., 2003).

As condições ótimas para o crescimento do micélio são: temperatura em torno de 25 a 28°C, 65% de umidade do substrato, umidade relativa do ar em torno de 90% e limite de pH de 5,5 a 6,5. Ele é bastante tolerante ao CO₂, pois pode crescer numa concentração de 15 a 20% deste composto. Somente quando a concentração é elevada para 30% é que o crescimento decresce rapidamente (CHANG; MILES, 1989; MOKFINSKI; RIBEIRO; BOSCHCO, 2003).

1.6 MICRORGANISMOS DO SOLO

O solo é um *habitat* extremamente peculiar com relação aos outros *habitats* terrestres, em vista da sua natureza heterogênea complexa e dinâmica. Tais características permitem que organismos com metabolismos díspares possam conviver lado a lado, interagindo em estado de equilíbrio dinâmico, muitas vezes, com relações de dependência essenciais para sua sobrevivência, proporcionando assim, condições para biodiversidade elevada (GESTEL; MERCKX; VLASSAK, 1996; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Mas quando se fala em biodiversidade e extinção de espécies, na maioria das vezes, refere-se às espécies vegetais e animais que vivem acima do solo. As comunidades de organismos micro e macroscópicos que habitam o solo, por não estarem visíveis aos olhos humanos, raramente são mencionadas e, por isso, geralmente são negligenciadas. No entanto, essas comunidades “invisíveis”, principalmente os microrganismos, realizam atividades imprescindíveis para a manutenção e a sobrevivência das comunidades vegetais e animais. Como disse Louis Pasteur: “O papel dos pequenos é infinitamente grande” (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

O solo é um sistema heterogêneo e apresenta três fases: líquida (água com materiais dissolvidos), gasosa (os mesmos gases da atmosfera, porém em diferentes proporções) e sólida, que é composta de partículas minerais, raízes de plantas, populações de organismos vivos micro e macroscópicos e matéria orgânica em vários estágios de decomposição. A característica estrutural dominante é formada por partículas de diferentes tamanhos (areia, argila, cascalhos), formas e

arranjos. De modo geral, essa parte sólida representa em torno de 45% do volume total; 50% o espaço poroso (fase líquida e gasosa) e 5% a matéria orgânica (incluindo organismos vivos). A proporção entre as três fases, porém, varia em função do tipo de solo e das condições ambientais (FRANCHINI et al., 2006; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Os microrganismos ocupam em torno de 0,5% do espaço poroso do solo, porém essa porcentagem aumenta significativamente no solo rizosférico devido ao aumento na disponibilidade de substrato. Eles estão presentes em todo o perfil de solo, desde os mais profundos, como é o caso dos Latossolos e até os Neossolos (solos rasos em estágio inicial de evolução), porém sua densidade e diversidade diminuem à medida que aumenta a profundidade e as condições ambientais, pois, na camada superficial (0 – 20cm), estão concentrados os maiores teores de matéria orgânica, de nutrientes e de oxigênio, além do efeito das raízes. Estes são de importância fundamental no processo de decomposição, especialmente de resíduos orgânicos, atividade esta indispensável à manutenção da vida no planeta. Com relação ao clima, pode ocorrer em qualquer tipo, porém, quanto mais baixa for a temperatura, menor será a atividade microbiana (HOLE, 1981; BARRATT et al., 2003; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Todos os microrganismos do solo podem ser considerados aquáticos, pois necessitam de água para absorção dos nutrientes e integridade da superfície celular, e ainda alguns, para sua movimentação. A secagem do solo resulta em morte de células vegetativas. Em altos potenciais hídricos, as células podem se mover e metabolizar na solução do solo, sem envolvimento dos colóides orgânicos e minerais; já em baixos potenciais, uma fina camada de água é absorvida pelos colóides e células, proporcionando maior concentração e aquisição de nutrientes. A água no solo também afeta outros fatores

relacionados com a atividade microbiana, como a aeração, o pH, além da natureza, quantidade e difusão dos materiais dissolvidos (FRANCHIN et al., 2006).

Uma estimativa dos números de microrganismos em um grama de solo fértil foi apresentada por METTING (1992):

- Bactérias verdadeiras – 10^8 a 10^9 ;
- Actinomicetos – 10^7 a 10^8 ;
- Algas – 10^3 a 10^6 ;
- Fungos – 10^5 a 10^6 .

Plantas superiores podem influenciar no crescimento dos microrganismos do solo, não somente pela decomposição dos seus resíduos, mas também pelos compostos gasosos emanados das raízes vivas. Além desses compostos voláteis, exsudam, também, vários aminoácidos, açúcares, vitaminas e metabólitos similares, que contribuem para a formação de uma microbiota específica, atraída para a região, em função da disponibilidade desses componentes (METTING, 1992; PUTZKE; PUTZKE-LOPES, 2002).

O tamanho e a forma das células dos microrganismos refletem as condições ambientais. Em condições de nutrição reduzida, a razão superfície/volume aumenta e as células ficam mais alongadas formando, às vezes, filamentos de modo a aumentar a superfície de contato com o solo e ter maior acessibilidade aos nutrientes. Já em condições de seca, ocorre o inverso, a razão superfície/volume diminui e as células se tornam esféricas para diminuir perdas de água. Algumas espécies de microrganismos podem sobreviver em condições extremas de salinidade, temperatura, pressão e pH. De modo geral, são bastante versáteis em adaptar-se às mudanças ambientais.

A ação específica dos microrganismos é fundamental, também, para a formação do solo e pode ser evidenciada através dos seus produtos, pois determinadas espécies de bactérias nitrificantes liberam no meio o ácido nítrico (HNO_3), enquanto os líquens liberam ácido oxálico, e ambos aceleram a corrosão química do regolito (resíduos da rocha não consolidados) para mais tarde formar o solo. Por isso, são importantes: a natureza dos materiais que fornecem carbono, nutrientes e energia e a dinâmica dos fatores físico-químicos que afetam o metabolismo celular e a disponibilidade de substrato (DEVLIEGHER; VERSTRAETE, 1997; STARK; KYTOVIITA, 2006).

Uma análise rápida sobre a participação dos microrganismos na formação do solo leva a concluir que os autotróficos são os formadores iniciais de matéria orgânica através dos seus metabólitos e de seus corpos (células). Porém, as células que morrem servem de alimento para outros microrganismos que ali se instalam e, com isso, dão início à colonização do solo ou à sucessão ecológica. Assim, na seqüência, surgem microrganismos heterotróficos, representados pelas demais bactérias, fungos, actinomicetos e protozoários. Porém, há de se considerar que este processo de formação do solo é extremamente lento e que, para formar uma camada de 2,5 cm de solo, são necessários de 200 a 1000 anos (DEVLIEGHER; VERSTRAETE, 1997; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006; STARK; KYTOVIITA, 2006).

A relação entre a matéria orgânica do solo, os microrganismos e a sua estruturação é bastante evidente, porém, a distinção entre a causa e o efeito não é totalmente clara. Enquanto a matéria orgânica e os microrganismos estabilizam a estrutura, uma boa estrutura protege fisicamente a matéria orgânica e os microrganismos do solo, formando um circuito complexo e intimamente ligado entre agregação, microbiota e matéria orgânica. Qualquer interferência em um desses

componentes acarreta conseqüências para a agregação. Por exemplo, o aumento na matéria orgânica do solo estimula os microrganismos, favorecendo a agregação. Um solo bem agregado é o melhor *habitat* microbiano e também protege fisicamente a matéria orgânica do solo em decomposição. Já, a ação mecânica do cultivo, além de romper os macroagregados com impacto sobre os microrganismos filamentosos, acelera a decomposição da matéria orgânica, interferindo na densidade e na atividade microbiana (KEENEY, 1982; HOLE, 1991; CROSSLEY; MUELLER; PERDUE, 1992; SIQUEIRA; FRANCO, 1993; DEVLIEGHER; VERSTRAETE, 1997; DROZDOWICZ, 1997; BARRATT, 2003; ROSA; PANTANO FILHO, 2003; FRANCHINI et al., 2006).

Diante do que foi apresentado até o momento e tendo em vista o crescente desenvolvimento dos materiais poliméricos de caráter biodegradável, este projeto está fundamentado na preparação de sistemas uretânicos inéditos (poliuretanos sintetizados com glicose e sacarose como agentes de ligação cruzada) na literatura, com características de boa processabilidade, propriedades favoráveis dependendo do uso final e biodegradabilidade (sob condições específicas).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar um polímero biodegradável inédito e menos agressivo ao meio ambiente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar poliuretanos elastoméricos segmentados de caráter biodegradável utilizando um poliálcool poliéster, poli(ϵ -caprolactona)diol, com diferentes teores de extensor de cadeia (1,4-butanodiol) ou diferentes agentes de ligação cruzada (glicose ou sacarose);
- Avaliar a influência das condições de preparação das amostras sobre a morfologia, o comportamento térmico e mecânico, especialmente no que se refere à mistura de fases e à cristalinidade;
- Avaliar a biodegradação utilizando *Pleurotus sajor-caju*, fungo multinucleado e macroscópico da classe dos basidiomicetos, em fase sólida e líquida, e a biodegradação no solo ao ar livre, sofrendo as influências ambientais;
- Estabelecer as correlações entre estrutura, morfologia e biodegradação dos poliuretanos preparados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

- Acetona: (Vetec Química Fina Ltda) P.A., destilada em grade de destilação na presença de carbonato de potássio (K_2CO_3) seco, na temperatura de aproximadamente 55°C (Literatura: 56°C, 760 mmHg) (MANO; DIAS; OLIVEIRA, 2004);
- Ágar dextrose-batata (PDA): usado como recebido;
- Azul de metileno para microscopia: (Reagen) solução aquosa 2% (m/v);
- Brometo de potássio (KBr): (Quimex) macerado e seco em estufa na temperatura de 120°C por 48 horas;
- 1,4-Butanodiol (BDO): (Aldrich) seco sob constante agitação magnética com hidreto de cálcio durante 48 horas e, em seguida, destilado duas vezes em grade de destilação à pressão reduzida de 10 mmHg, na temperatura de 90°C (Literatura: 85°C, 10 mmHg) (PERRIN; ARMAREGO, 1988; STECHER, 1968).
- Cloreto de sódio: (Reagen) solução aquosa 0,85% (m/v);
- Clorofórmio: (Quimex) P.A., lavado com água em funil de separação para a retirada do etanol, seco com $CaCl_2$ e deixado em refluxo com pentóxido de fósforo. Destilado em grade de destilação, na temperatura de,

aproximadamente, 65°C (Literatura: 62°C, 760 mmHg) (PERRIN; ARMAREGO, 1988; MANO; DIAS; OLIVEIRA, 2004);

- Desmoldante: Arofibra (Aro 55) graxa de silicone, usado como recebido.
- Diisocianato de tolileno (TDI), mistura 80:20 dos isômeros 2,4 e 2,6: (Hilax) destilado em grade de destilação à pressão reduzida de 10 mmHg, na temperatura de aproximadamente 120°C (Literatura: 126°C, 10 mmHg) (PERRIN; ARMAREGO, 1988);
- Dimetilformamida (DMF): (Vetec Química Fina Ltda) P.A., seco com cloreto de cálcio e destilado em grade de destilação na presença de pentóxido de fósforo e à pressão reduzida de 10 mmHg, na temperatura de, aproximadamente, 75°C (Literatura: 50°C, 20 mmHg) (PERRIN, 1988; MANO; DIAS; OLIVEIRA, 2004);
- Glicose (GLU): (Biotec) seca em pistola de secagem com pentóxido de fósforo, sob vácuo, por 48 horas (PERRIN; ARMAREGO, 1988);
- Meio de cultura de Thorton para bactérias: 1,0g de K_2HPO_4 ; 0,2g de $MgSO_4$; 0,1g de $CaCl_2$; 0,1g de NaCl; traços de $FeCl_3$; 0,5g de KNO_3 ; 0,5g de asparagina; 1,0g de manitol; 15,0g de ágar e 1000mL de água destilada. O pH foi ajustado para 7,4, com HCl diluído, antes da diluição do ágar (PARKINSON; GRAY; WILLIAMS, 1971);
- Meio de cultura de Martin para fungos: 1,0g de KH_2PO_4 ; 0,5g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 5,0g de peptona; 10,0g de glicose; 0,06g de rosa bengala (dissolvida em 10mL de água destilada antes de ser adicionada ao meio); 15,0g de ágar e 1000mL de água destilada. Foi adicionado ao meio de cultura, a 45-50°C (momentos antes de ser vertido nas placas), uma

solução de sulfato de estreptomicina (0,03g/L de meio) a 1% em álcool etílico 96° GL (MENZIES, 1965; MOREIRA, SIQUEIRA, 2006);

- Meio de cultura caseinato-dextrose-ágar para actinomicetos: 2,0g de glicose; 0,2g de caseína (dissolvida previamente em 10mL de NaOH 0,1mol/L); 0,5g de K_2HPO_4 ; 0,2g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; traços de $FeCl_3$; 15,0g de ágar e 1000mL de água destilada. O pH foi ajustado para 6,5 a 6,6 com HCl diluído, antes da adição do ágar (CLARK, 1965);
- Meio de cultura para *Pleurotus*: 0,5g de $(NH_4)_2HPO_4$; 0,8g de KH_2PO_4 ; 0,3g de K_2HPO_4 ; 0,3g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; 0,04g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; 0,005g de $MnSO_4 \cdot H_2O$; 0,055g de $CaCl_2 \cdot H_2O$; 0,2g de extrato de levedura e 1000 mL de H_2O destilada (DURANT; ESPÓSITO, 1997);
- Poli(ϵ -caprolactona) diol (PCL-D): (Akros) $M_n = 2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; IOH = 59,67, seca em evaporador rotatório a 80°C e 10mmHg por 12 horas (KIM; LEE; XU, 1996; JEONG; KIM; CHOI, 2000);
- Sacarose (SAC): (Reagen) macerada e seca em pistola de secagem com pentóxido de fósforo, sob vácuo, por 48 horas (PERRIN; ARMAREGO, 1988);
- Octanoato de estanho: usado como recebido;
- Solventes de uso geral foram usados de grau analítico, sem qualquer tratamento prévio.

3.2 EQUIPAMENTOS

Autoclave; balança analítica digital – Micronal, modelo B600, capacidade: 600 gramas, precisão 0,01g; balança analítica mecânica, METTLER H 5, capacidade: 160 gramas, precisão 0,0001g; bomba para vácuo – Emerson Motor Division-St. Louis, MO.USA; capela de fluxo laminar – NUAIRE modelo NONNU 425-300; estufa – Biomatic Aparelhos Científicos Ltda; estufa a vácuo – Tecnal TE 394; estufa – QUIMIS BOD Q-315D; evaporador rotatório – TE 120 Tecnal; incubadora Shaker MA 420; incubadora Quimis BOD Q-315D; placa de aquecimento e agitação mecânica – Corning Stirrer/Hot Plate; manômetro de mercúrio – Scientific Glass Apparatus Co. Inc.

3.3 CÁLCULOS PARA OBTENÇÃO DOS POLIURETANOS

3.3.1 Cálculos para as Quantidades de Isocianato e Extensor ou Agentes de Ligação Cruzada Utilizadas nas Reações

Adotando como exemplo um poliuretano com 1% de NCO livre, com extensor 1,4-butanodiol.

$$1 \text{ eq-g} = \text{mol} / n^{\circ} \text{ de funções}$$

(Equação 2)

Um equivalente-grama de poli(ϵ -caprolactona) diol (PCL-D) $M_n = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$ é igual a:

$$\frac{\text{Mol da PCL-2000}}{\text{N}^\circ \text{ de funções da PCL-2000}} = \frac{2000}{2} = 1000 \text{ g.mol}^{-1}$$

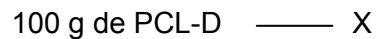
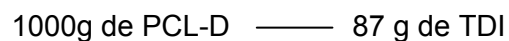
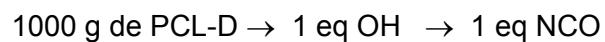
Assim, um equivalente-grama de diisocianato de tolieno (TDI) é igual a:

$$\frac{\text{Mol do TDI}}{\text{N}^\circ \text{ de funções do TDI}} = \frac{174,0}{2} = 87,00 \text{ g.mol}^{-1}$$

E, um equivalente-grama de extensor de cadeia (1,4-butanodiol) é igual a:

$$\frac{\text{Mol do BDO}}{\text{N}^\circ \text{ de funções do BDO}} = \frac{90,12}{2} = 45,06 \text{ g.mol}^{-1}$$

A relação de PCL-D com TDI, para formação do pré-polímero (PP), é a seguinte:



$$X = 8,70 \text{ g} \quad \text{TDI (1:1)} \frac{\text{NCO}}{\text{OH}} = 1,0$$

$$X = 8,70 \text{ g} + 0,87 \text{ g} = 9,57 \text{ g} \quad \frac{\text{NCO}}{\text{OH}} = 1,1 \text{ (excesso de 10\%)}$$

Considerando um PP com **1% de NCO livre**:

100 g de PP _____ 1 g NCO (depende % NCO livre)

100 g de PCL-D + 9,57 g de TDI + $m_{\text{TDI livre}}$ _____ $(m_{\text{TDI livre}} \times 42) / 87$

$m_{\text{TDI livre}} = 2,32 \text{ g}$

Massa do PP = 100 + 9,57 + 2,32, ou seja, Massa do PP = 111,89 g

111,89 g PP _____ 2,32 g TDI livre

100 g PP _____ Y

Y = 2,073 g TDI livre em 100 g de PP

Relacionando PP com BDO para obter a quantidade de extensor de cadeia tem-se que:

1 eq-g de BDO _____ 1 NCO (eq-g TDI)

45,06 eq-g de BDO _____ 87 (eq-g TDI)

Z _____ 2,073 g de TDI livre

Z = 1,074 g de BDO

E, densidade (d) = m / v , assim, 1,074 g de BDO equivalente a 1,056 mL.

TDI TOTAL = 9,57 g + 2,32 = 11,89 g de TDI

TDI TOTAL = 11,89 g \approx 9,71 mL

As densidades do BDO e do TDI são respectivamente $1,0171 \text{ g.cm}^{-3}$ e $1,2244 \text{ g.cm}^{-3}$.

Logo, para um poliuretano com 1% de NCO livre são necessários:

- 100g de PCL-D
- 11,89g \approx 9,71 mL de TDI
- 1,074g \approx 1,056 mL de BDO

Para as redes com glicose ou sacarose foram efetuados os mesmos cálculos, somente mudando os eq-g para 36,032g/mol e 42,7875g/mol, respectivamente. Quando se quer um pré-polímero com maiores quantidades de NCO livre, substitui-se o valor da porcentagem desejada no cálculo da $m_{\text{TDI livre}}$, na expressão:

$$100 \text{ g de PP} \text{ _____ } \times \text{NCO} \quad (\text{X\% NCO livre}) \quad \text{X= 1, 3, 5, 7 e 9\%}$$

3.3.2 Cálculo do Teor de Segmento Rígido (X)

O cálculo do teor de segmento rígido dos poliuretanos foi realizado de acordo com a equação 3 (KORLEY et al., 2006):

$$X = (m_{\text{TDI}} + m_{\text{EXT ou ALC}}) / (m_{\text{PCL}} + m_{\text{TDI}} + m_{\text{EXT ou ALC}}) \quad (\text{Equação 3})$$

sendo m = massa, em gramas, dos componentes da reação; TDI – diisocianato de tolileno; PCL-D – poli(ϵ -caprolactona) diol; EXT – extensor de cadeia (1,4-butanodiol); ALC – agente de ligação cruzada (sacarose ou glicose).

Por exemplo, para um poliuretano com 1% de NCO livre e extensor 1,4-butanodiol:

- $m_{\text{PCL-D}}$ utilizada na reação = 19,37g
- $m_{\text{TDI}} = 2,1345\text{g}$
- $m_{\text{EXT}} = 0,2309\text{ g}$

Assim, pela equação 2, tem-se:

$$X (\%) = [(2,1345 + 0,2309) / (19,37 + 2,1345 + 0,2309)] \times 100 = 10,88 \sim 11\%$$

3.4 TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A PREPARAÇÃO DOS POLIURETANOS

3.4.1 Obtenção do Poliuretano (PU)

Em um balão de vidro de 50 mL (junta 24/40) foram colocadas quantidades calculadas de poli(ϵ -caprolactona)diol (PCL-D) e diisocianato de tolueno (TDI) (item 3.3.1), sendo o TDI adicionado em excesso para garantir que toda PCL-D ficasse com extremidades isocianato (-NCO). Assim, foram obtidos pré-polímeros (PP) contendo teores de NCO livre de 1, 3, 5, 7 e 9%, que corresponde a teores de segmento rígido (X) de 11, 16, 21, 26 e 31% (item 3.3.2), respectivamente, para garantir a reação posterior com o extensor de cadeia (1,4-butanodiol) ou com os agentes de ligação cruzada (sacarose ou glicose). O balão, contendo a mistura, foi colocado em banho de óleo, sob agitação magnética, ao qual foi adaptado um tubo de cloreto de cálcio para evitar a entrada de umidade. A reação foi conduzida a 60°C por 1 hora e 30 minutos (figura 20). Para finalizar, foi feito vácuo por aproximadamente 25 minutos, para a remoção de gases presentes na mistura e aumento gradativo da temperatura até 90°C.

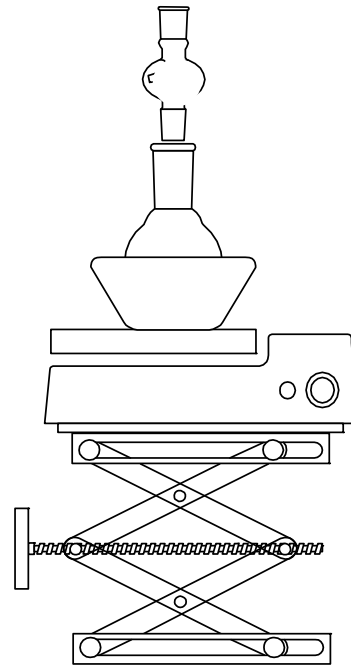


Figura 20 – Ilustração da aparelhagem utilizada para a reação de obtenção do pré-polímero dos poliuretanos sintetizados

Em uma segunda etapa, foi adicionada ao balão, a quantidade calculada (item 3.3.1) de 1,4-butanodiol (BDO) ou sacarose (SAC) ou glicose (GLU). A reação foi conduzida a 90°C durante 15 minutos, em evaporador rotatório (figura 21). A seguir, foi feito vácuo por 10 minutos e o PU foi transferido para moldes de alumínio circulares (diâmetro de aproximadamente 20 mm e espessura de 3 mm) e/ou de vidro quadrados (de 100 X 100 mm e espessura de 3 mm), os quais foram colocados na estufa a vácuo (600 mmHg) por 48 horas, na temperatura de 100°C para cura do material. Seguindo esta metodologia, foram obtidos poliuretanos com variação no teor de segmento rígido (X), já que este é uma função das porcentagens de NCO livre utilizadas.



Figura 21 – Evaporador rotatório utilizado para a segunda etapa da reação de obtenção do poliuretano

3.4.2 Obtenção do Segmento Rígido (SR)

Em um frasco âmbar, foram colocadas quantidades estequiométricas de BDO e TDI (1:1 m/m) sob agitação lenta e contínua, à temperatura ambiente durante aproximadamente 5 minutos. O produto mostrou imediata polimerização, resultando um material transparente, rígido e com muitas bolhas. Este foi moído para a realização da caracterização.

Para as reações com glicose e sacarose, inicialmente foi realizada a solubilização em acetona por 12 horas. A quantidade estequiométrica de diisocianato de tolieno (1:1 m/m) (em relação a glicose ou sacarose) foi adicionada sob agitação lenta e contínua, em temperatura ambiente, com 4 gotas de catalisador (octanoato de estanho). O tempo de reação para glicose com diisocianato de tolieno foi de 10 horas e para sacarose com diisocianato de tolieno foi de 15 horas. A

diferença nos tempos foi devido à dificuldade de solubilização no solvente usado. Os produtos obtidos foram lavados com excesso de acetona, filtrados e secos sob vácuo, a 80°C por 24 horas.

3.4.3 Caracterização Estrutural dos Poliuretanos

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

Utilizando o espectrofotômetro na região infravermelho, BIORAD – Excalibur Series, foi realizada a caracterização estrutural parcial dos poliuretanos. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4cm^{-1} , 128 scans e número de onda de 4000 a 550cm^{-1} , através da técnica de refletância total atenuada (ATR). Para os precursores puros, as análises foram obtidas com uma resolução de 4cm^{-1} , 32 scans e número de onda de 4000 a 400cm^{-1} , utilizando pastilha com brometo de potássio.

3.4.4 Análise do Comportamento Térmico e Morfológico dos Poliuretanos

3.4.4.1 Análise termodinâmico-mecânica (DMA)

As amostras (20mm X 10mm) foram submetidas à deformação tensional, com deformação máxima de 0,1% e uma frequência de 1Hz, no aparelho DMA Q 800 (TA Instruments) V 7.4 Build 126. Os poliuretanos foram fixados na garra do tipo single cantilever (flexão em dois pontos), e após resfriados com auxílio de nitrogênio líquido até -80°C, mantendo uma isoterma por 5 minutos e, então aquecidos até 60°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 2°C/minuto.

3.4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica, de aproximadamente 30mg de amostra de poli(ϵ -caprolactona)diol pura ou dos poliuretanos, foi avaliada por termogravimetria, sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto (da temperatura ambiente até 600°C). Essas medidas foram realizadas em equipamento TGA-DTA 2960 SDT.

3.4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises por DSC foram realizadas em um aparelho Netzsch, modelo DSC 204 F1, em cápsulas de alumínio e fluxo de nitrogênio 15 mL/min. Aproximadamente 5 mg de amostra de poli(ϵ -caprolactona)diol pura ou dos poliuretanos foram submetidos ao seguinte programa: 1) aquecimento da temperatura ambiente até 80°C. A primeira curva foi registrada; 2) isoterma por 3 minutos; 3) resfriamento até -50°C. A curva de cristalização foi registrada; 4) isoterma por 3 minutos; 5) aquecimento até 80°C, para o registro de uma segunda curva. Foram utilizadas velocidades de aquecimento e resfriamento iguais a 10°C/min.

3.4.4.4 Difração de raios-X (DRX)

A superfície dos corpos de prova dos poliuretanos (10mm X 10mm) foi analisada no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000, scan de 2°/min e 2 θ de 5° a 60°, radiação K α de cobre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$), corrente de 40 mA e voltagem 40 kV, para a observação dos picos indicativos de cristalinidade.

3.4.4.5 Microscopia ótica (MO)

Os poliuretanos lineares, obtidos a partir de PCL-D, TDI e BDO, foram solubilizados em dimetilformamida (DMF), seguindo a proporção de 0,6g do polímero para 10mL do solvente. A solução foi deixada em refluxo e agitação, à temperatura de 90°C por 48 horas. As soluções preparadas foram depositadas sobre vidros de relógio (d=60mm) e identificadas. Os vidros com as amostras de poliuretanos foram levados à estufa a vácuo, a 50°C, para a evaporação do solvente (DMF). Para a poli(ϵ -caprolactona)diol, foi utilizado clorofórmio como solvente, que foi evaporado à temperatura ambiente. Após a evaporação, os filmes foram mergulhados em água, por 48 horas, e soltos do vidro de relógio com auxílio de uma espátula.

As lâminas de vidro com os filmes de PUs e de PCL-D foram observadas ao microscópio ótico de birrefringência, sob aumento de 100 e 400x, com e sem polarização de luz. Os filmes foram fotografados em um microscópio ótico para a análise de cristalinidade.

3.4.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Pequenos fragmentos (30mm X 10mm) das amostras de PU, antes da biodegradação, foram mergulhados em nitrogênio líquido por 24 horas. Na seqüência, estes foram criofraturados, fixados em suporte específico e submetidos à metalização com ouro, utilizando o aparelho BALTEC SCD 005 – Sputter Coater. As

amostras metalizadas foram visualizadas, nas condições de 15 kV e aumentos de 100, 200 e 400x, ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6360LV e fotografadas para verificar a morfologia do material.

3.4.5 Caracterização do Segmento Rígido

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

Utilizando o espectrofotômetro na região do infravermelho, BIORAD – Excalibur Series, foi realizada a caracterização estrutural parcial do segmento rígido dos poliuretanos. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4cm^{-1} , 32 scans e número de onda de 4000 a 400cm^{-1} , utilizando pastilha com brometo de potássio.

3.4.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica, de aproximadamente 30mg de amostra de poli(ϵ -caprolactona)diol pura ou dos poliuretanos, foi avaliada por termogravimetria, sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ (da temperatura

ambiente até 600°C). Estas medidas foram realizadas em equipamento TGA-DTA 2960 SDT.

3.4.5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Corridas de DSC foram realizadas em um aparelho Netzsch, modelo DSC 204 F1, em cápsulas de alumínio e fluxo de nitrogênio 15 mL/min. Aproximadamente 5 mg de amostra dos segmentos rígidos foram aquecidos à temperatura -10°C até 250°C. Foram utilizadas velocidades de aquecimento e resfriamento iguais a 10°C/min.

3.4.5.4 Difração de raios-X (DRX)

Os segmentos rígidos também foram analisados, na forma de pó, no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000, scan de 2°/min e 2 θ de 5° a 60°, radiação K α de cobre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$), corrente de 40 mA e voltagem 40 kV, para a observação dos picos indicativos de cristalinidade.

3.4.6 Ensaio da Biodegradação

3.4.6.1 Utilizando o fungo *Pleurotus sajor-caju*

Pleurotus sajor-caju (020), proveniente do Laboratório de Sistemática e Fisiologia Microbiana da UNICAMP, cultivado em PDA (Ágar dextrose-batata) por 7 dias.

Em fase sólida: em placas de Petri identificadas, foi adicionado o meio de cultura Martin (para fungos) (MENZIES, 1965; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006) em pH 6,0. Foram colocadas as amostras de PU (com teor de segmento rígido (X) = 11, 16, 21, 26 e 31%), no formato de círculos (d=20mm e espessura=3mm), antecipadamente esterilizados com álcool 70%, sob a ação de luz ultra-violeta por 30 minutos de cada lado do material. Foi adicionado, sob o PU, um disco do micélio fúngico, conforme mostra a figura 22. As amostras de poliuretano foram prévia e precisamente pesadas, e representaram uma das fontes de carbono e de energia para o desenvolvimento fúngico no período de incubação de 30 e 60 dias, numa incubadora QUIMIS BOD Q-315D, com temperatura controlada para o desenvolvimento ótimo do microrganismo (30°C). Ao final dos respectivos períodos, as amostras foram cuidadosamente lavadas e secas sob vácuo por 24 horas a 80°C.

A seguir, foi verificada a perda de massa e as amostras foram avaliadas pelas técnicas anteriormente relatadas. Esse ensaio foi realizado em duplicata, utilizando um controle negativo contendo o meio de cultura e o PU, sem o micélio fúngico (MURPHY et al., 1996).



Figura 22 – Ilustração do ensaio de biodegradação com o fungo *Pleurotus sajor-caju* em fase sólida

Em fase líquida: amostras de PU (X=11, 21 e 31%), no formato de quadrados, nas dimensões de 10mm X 10mm, foram esterilizadas como no processo anterior, colocadas em Erlenmeyers de 250 mL, juntamente com 100 mL de meio de cultura descrito no item 3.1. A seguir, foram adicionados (em cada Erlenmeyer) 10 discos de micélio fúngico de *P.sajor-caju*, cultivado em PDA (com 7 dias de cultivo), sob rotação de 250 rpm em uma incubadora Shaker MA 420, a 30°C por 60 dias (figura 23). Como no ensaio em fase sólida, ao final dos 60 dias, as amostras foram cuidadosamente lavadas e secas sob vácuo por 2 horas a 80°C. Estas foram pesadas para verificar a perda de massa e tiveram suas superfícies avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa análise foi realizada em duplicata, utilizando os controles (somente o meio e o PU, sem o micélio fúngico). Foram escolhidas somente as amostras com teor de segmento rígido 11, 21 e 31%, devido ao espaço disponível no agitador orbital (Shaker) (FRIEDRICH et al., 2007).

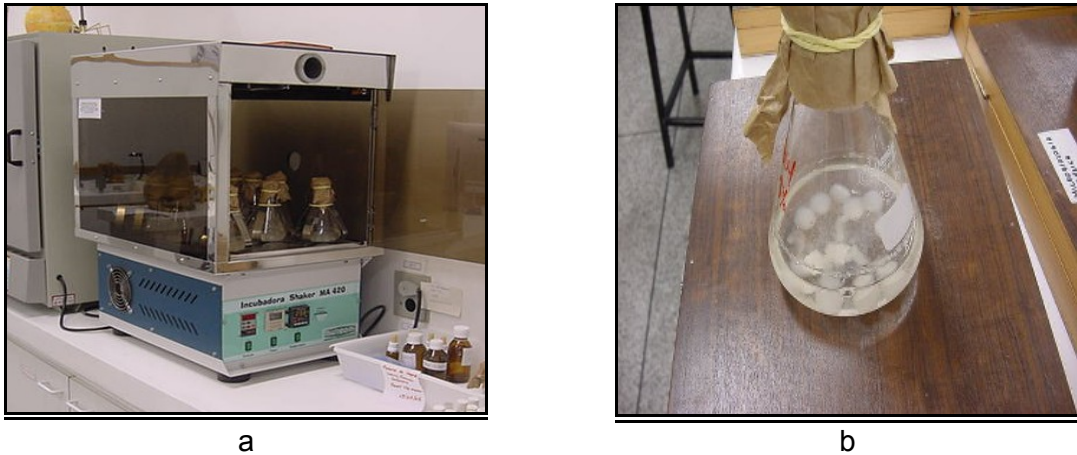


Figura 23 – Ilustração do ensaio de biodegradação utilizando o fungo *Pleurotus sajor-caju* em fase líquida

Nota: (a) Incubadora Shaker MA 420, com os erlenmeyers contendo as amostras de poliuretanos e (b) Erlenmeyer com os discos de micélio fúngico e as amostras de poliuretano

3.4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) após a biodegradação

As amostras analisadas após os processos de biodegradação foram metalizadas nas condições já citadas no item 3.4.4.6. para visualização da superfície e da lateral. No caso dos ensaios em placa de Petri, foram ainda visualizados ao microscópio eletrônico de varredura, os materiais com a presença do fungo *Pleurotus sajor-caju*.

3.4.6.3 Microscopia ótica do fungo *Pleurotus sajor-caju*

Após completar o período de incubação dos materiais, foi realizado o procedimento de coleta do fungo na área superficial das amostras. Foi utilizada uma

lâmina de microscópio limpa, devidamente identificada e, utilizando um pedaço de fita adesiva, sendo recolhidas as hifas do microrganismo que se desenvolveram sobre os poliuretanos. A fita foi corada com uma solução aquosa de azul de metileno 2% (m/v) e colada sobre a lâmina. As amostras foram visualizadas em um microscópio ótico Olympus Ch30, acoplado ao sistema fotomicrográfico Olympus PM-10AK3.

3.4.6.4 Biodegradação no solo

Adaptando o método de SANTOS e GRISI (1979) para decomposição da celulose, as amostras de PU (X = 11, 21 e 31%) foram cortadas nas dimensões 10mm X 20mm e pesadas em balança analítica com precisão 0,1mg. A massa dos corpos de prova ficou entre 0,4-0,5 g, conforme recomendado na literatura por ABOU-ZEID et al. (2001). Os PUs foram colocados em pequenos pacotes de tela (figura 24a), os quais foram fechados nas laterais com fio de nylon. Foram preparadas 18 amostras para cada porcentagem de segmento rígido (X) (figura 24b) e para o extensor de cadeia ou cada agente de ligação cruzada, além de 18 amostras de PCL-D pura. Os materiais foram enterrados (profundidade de 10-15cm) em solo ao ar livre (figura 25), em uma área de 8m X 10m, no Campus Agrárias da Universidade Federal do Paraná (Curitiba), sofrendo as influências ambientais: temperatura, chuva, radiação solar, umidade, além do contato com os microrganismos do solo (biodegradação). Esses materiais foram avaliados durante um ano (de outubro/05 a outubro/06), com coletas de amostras em triplicata a cada 2

meses. As amostras foram devidamente lavadas, pesadas e caracterizadas por FTIR, difração de raios-X, DSC, TGA, DMA e MEV.

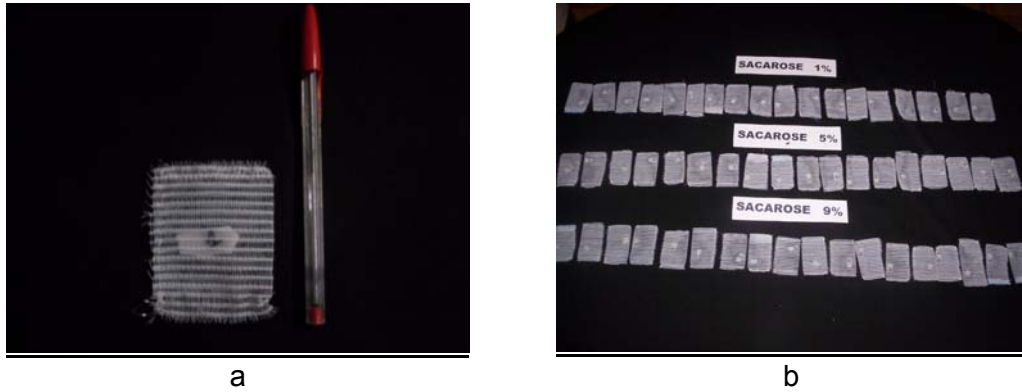


Figura 24 – Amostras preparadas para o ensaio no solo

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: (a) Pacote de tela com a amostra de poliuretano e (b) Amostras de poliuretanos com sacarose nos pacotes de tela



Figura 25 – Análise de biodegradação de poliuretanos e de poli(ϵ -caprolactona)diol no solo

Fonte: Arquivo pessoal

Nota: (a) Área demarcada para o ensaio ($8 \times 10\text{m}^2$) e (b) Amostras de poliuretanos e poli(ϵ -caprolactona)diol enterradas no solo ao ar livre

3.4.7 Análise do Solo

3.4.7.1 Avaliação da densidade populacional de bactérias e fungos no solo

Foram coletadas 15 amostras de solo, de forma aleatória, da área (8m X 10m) onde foram enterrados os poliuretanos. Estas foram homogeneizadas e peneiradas em malha tamiz 2mm. Foram pesados 10g de solo, transferidos para um frasco contendo 90mL de solução salina 0,85% esterilizada (diluição 1:10) e esta foi dispersa em agitador mecânico (\approx 100 rpm) durante 15 minutos. A mistura ficou em repouso para haver a deposição natural das partículas maiores. Com auxílio de uma pipeta, foi transferido 1mL da suspensão para um tubo de ensaio contendo 9mL de solução salina esterilizada (diluição 1:100). A mistura foi agitada 5 vezes, sendo esta operação repetida para as diluições 1:1.000 e 1:10.000. Na seqüência, foi separado 0,1mL de cada uma das diluições anteriores e cada alíquota foi transferida para placas de Petri contendo os meios de cultura Martin (fungos) (MENZIES, 1965), Thorton (bactérias) (PARKINSON et al., 1971) e Clark (actinomicetos) (CLARK, 1965). Todas as vidrarias utilizadas foram previamente esterilizadas em estufa por 1 hora a 160-180°C, e os meios de cultura e a solução salina em autoclave a 120°C por 15 minutos (figura 26).

O inóculo foi espalhado com auxílio de uma alça de Drigalsky (esterilizada em álcool e chama). As placas foram identificadas e incubadas em estufa durante 1 semana a 25°C, após este período foi realizada a contagem das Unidades Formadoras de Colônia (UFCs). Este método consiste na visualização direta e

contagem do número de colônias formadas, sendo o valor obtido multiplicado pelo fator de diluição (figura 27) (PUTZKE; PUTZKE, 2002; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

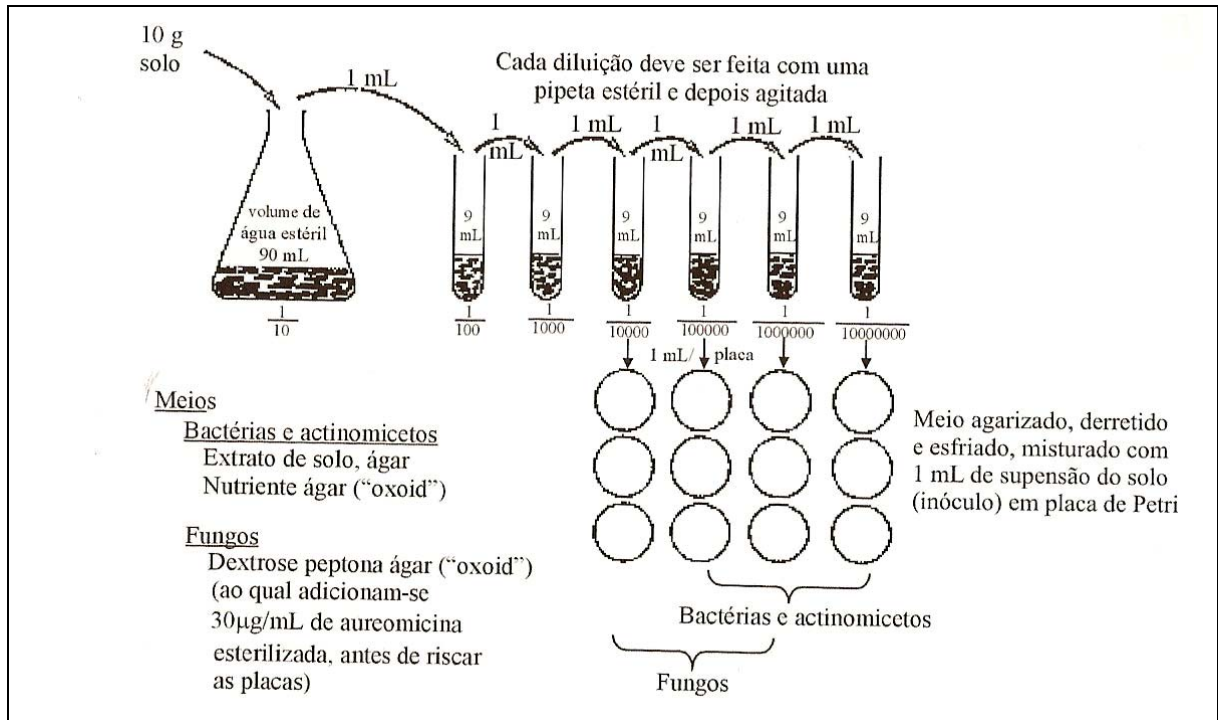


Figura 26 – Esquema da diluição no método das diluições sucessivas para contagem de fungos, bactérias e actinomicetos

Fonte: MOREIRA; SIQUEIRA, 2006

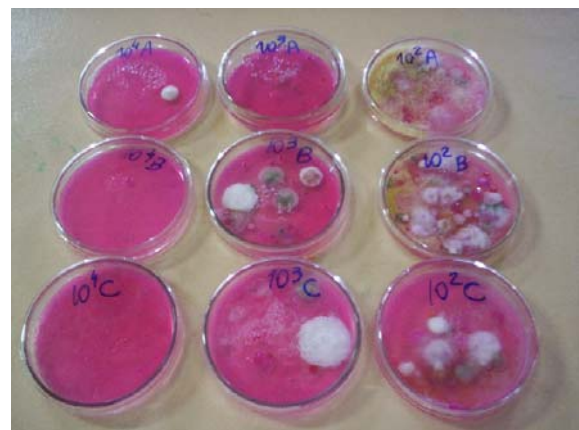


Figura 27 – Ilustração das placas de Petri utilizadas para a contagem populacional de bactérias e fungos pelo método das diluições sucessivas

3.4.7.2 Análise física e química do solo

A umidade foi determinada a partir da pesagem, em balança analítica (precisão de 0,1 mg), de aproximadamente 10g de solo úmido (passado por peneira de tamiz 2mm) em um recipiente de massa conhecida. A amostra foi levada à estufa por 24h a 100°C e, após este período, foi resfriada naturalmente em dessecador até temperatura ambiente e massa constante. Finalmente, o recipiente contendo o solo foi pesado (EMBRAPA, 1997).

Um laudo completo de análise de rotina para avaliação do solo, onde são verificados os seguintes parâmetros: pH, teor de alumínio, cálcio, magnésio, potássio, fósforo, enxofre, carbono, areia, silte, argila, relação cálcio/magnésio, foi emitido pelos Laboratórios de Fertilidade do Solo e de Física do Solo, do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola – Universidade Federal do Paraná.

A avaliação da densidade populacional de bactérias e fungos no solo, bem como a análise física e química, foi realizada no início do ensaio de biodegração e nas coletas referentes aos 6 e 12 meses.

3.4.8 Perda de Massa das Amostras

Os corpos de prova dos poliuretanos submetidos à biodegradação foram cuidadosamente lavados com água de torneira, sabão e água destilada, secos em

estufa a vácuo por 24h a 100°C e pesados em balança analítica com precisão 0,1mg.

3.4.9 Análise Estatística

Para a avaliação da confiabilidade dos resultados de perda de massa, após os ensaios de biodegradação (com fungo e no solo), foi realizada a avaliação estatística dos resultados por ANOVA. O teste estatístico básico usado na ANOVA é o F, que é definido como a razão entre duas variâncias das amostras, calculado e comparado com o valor crítico de F em determinado nível de confiança. Essa avaliação é usada para testar se existe diferença nas médias de mais de duas populações, ou seja, comparar as variações entre os diferentes níveis dos grupos com aquelas dentro dos níveis do fator e também, em alguns casos, é utilizada na análise de regressão linear (LABOW et al., 2005; SKOOG et al., 2006; MOHEE; UNMAR, 2006).

Os dados de perda de massa dos materiais foram submetidos à análise de variância fator único (ANOVA), sendo que a variabilidade, devido aos tratamentos, foi avaliada no nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

3.4.10 Análise de Componentes Principais (PCA)

Uma análise mais criteriosa na alteração das bandas dos espectros na região do infravermelho das amostras (obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1} e 128 scans e utilizando o espectrofotômetro BIORAD-Excalibur Series) foi realizada empregando ferramentas quimiométricas, com ênfase na análise de componentes principais (PCA). Neste estudo foi utilizada a região espectral compreendida entre 3900 e 550 cm^{-1} e, para aumentar a razão sinal/ruído e corrigir a linha base, foi utilizado o processo de correção multiplicativa de sinais (MSC). Para a elaboração do modelo, foi empregado o pacote PLS-toolbox 1.5, que opera em ambiente Matlab v.6.5[®] (MOITA NETO; MIOTA, 1998; FERREIRA et al., 2002; PERALTA-ZAMORA; CORDEIRO; NAGATA, 2005).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 REAÇÃO DE OBTENÇÃO DO POLIURETANO

Os poliuretanos foram preparados através de reações em massa, em duas etapas e na ausência de catalisador; utilizando poli(ϵ -caprolactona)diol (PCL-D) de massa molar 2000 g.mol^{-1} , como polioli. A reação é mostrada na figura 28.

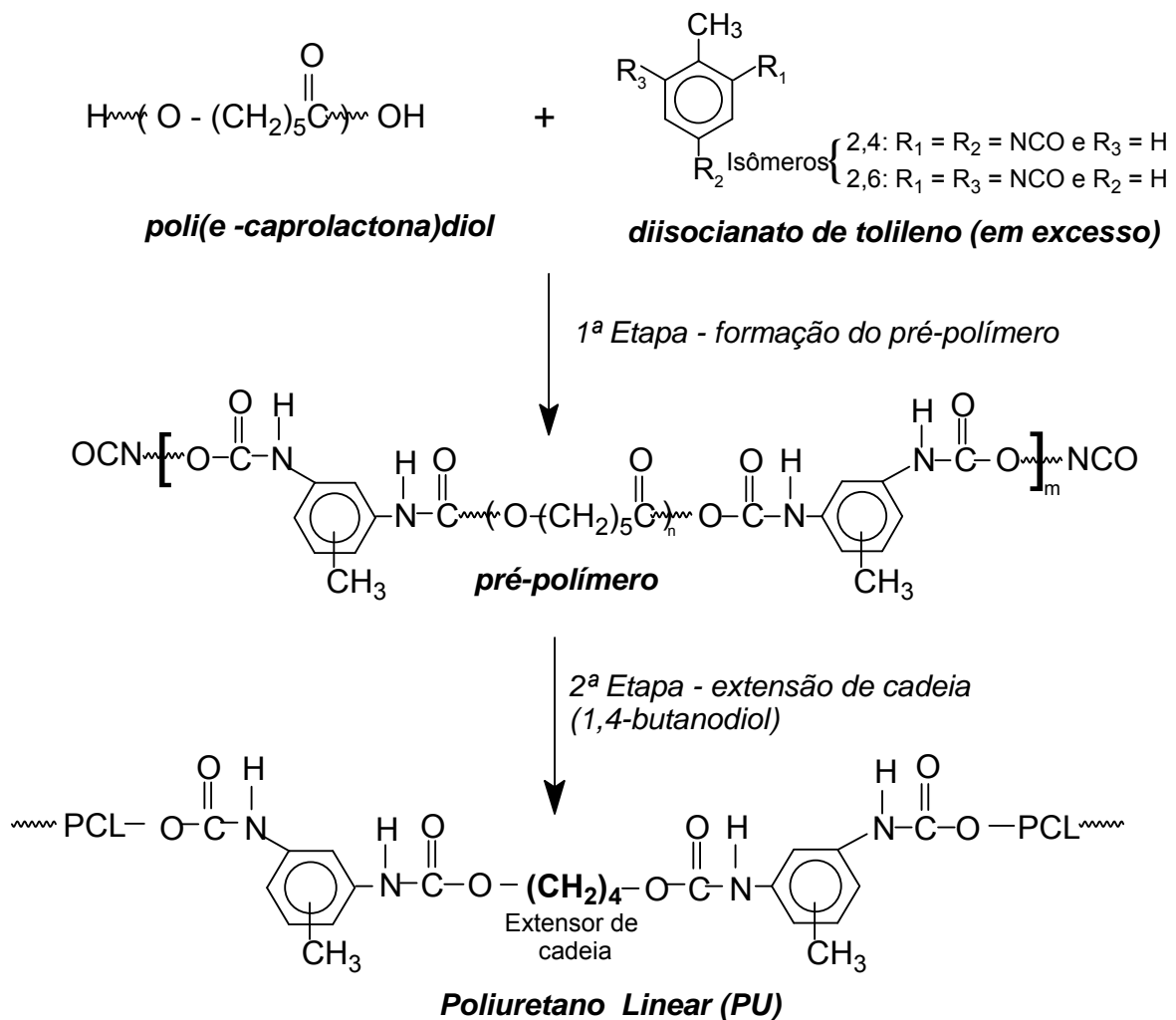


Figura 28 – Reação de obtenção do poliuretano à base de poli(ϵ -caprolactona)diol

Os poliuretanos com extensor 1,4 – butanodiol (BDO) são lineares (figura 28) e aqueles com sacarose (SAC) ou glicose (GLU) são reticulados (figura 29).

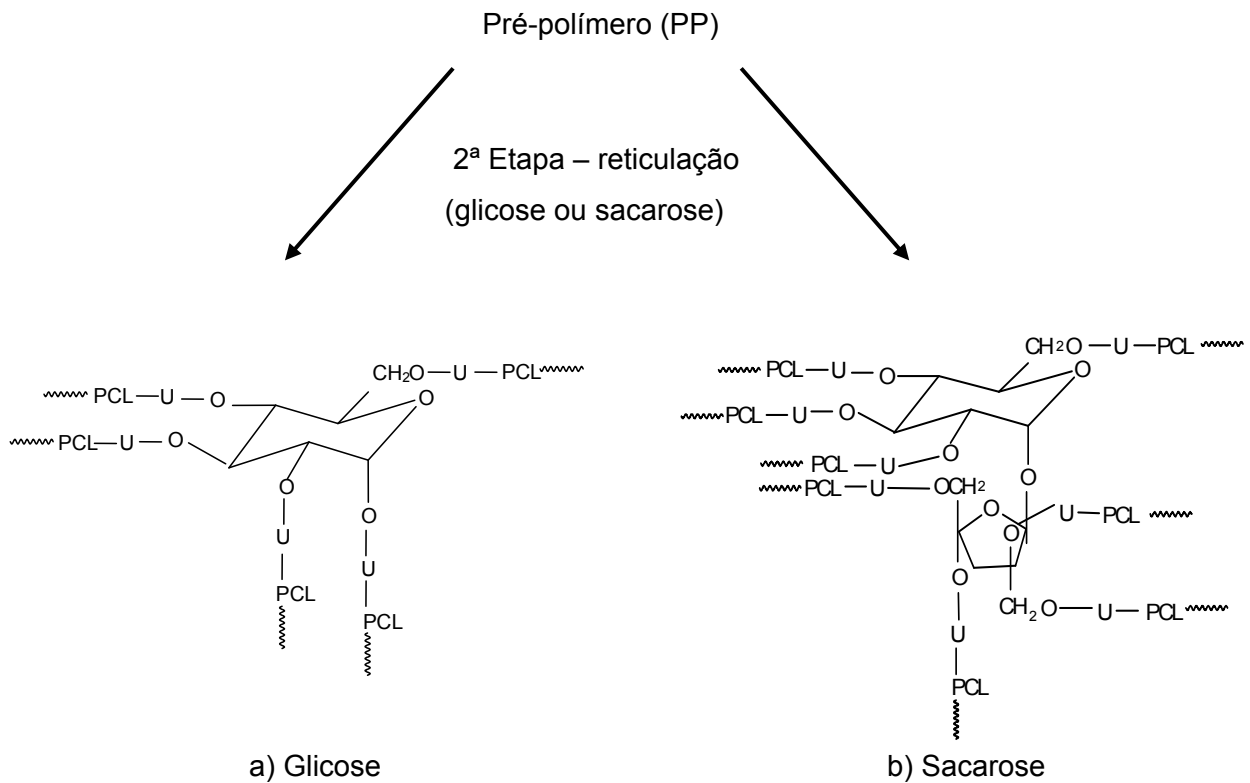


Figura 29 – Poliuretanos à base de poli(ϵ -caprolactona)diol com agentes de ligação cruzada

Nota: (a) Poliuretano com glicose e (b) poliuretano com sacarose.

U = Ligação uretânica – TDI – Ligação uretânica (segmento rígido) e PCL = poli(ϵ -caprolactona)diol (segmento flexível)

Seguindo a mesma metodologia de cálculo (item 3.3) e de síntese, foram obtidos 15 produtos, de composições e aspectos finais diferentes (tabela 6). A escolha da PCL-D se deve ao fato de que ela é um poliéster e contém, portanto, grupamentos susceptíveis à hidrólise. Além disso, é um polímero sintético biodegradável, segundo a literatura (ABOU-ZEID; MÜLLER; DECKWER, 2001, 2004; HEIJKANTAS et al., 2005; YEGANEH; LAKOURAJ; JAMSHIDI, 2005; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006).

Tabela 6 – Composição dos poliuretanos lineares e reticulados preparados a partir da poli(ϵ -caprolactona) diol

Amostras PU com PCL-D ^{***}	Extensor de cadeia ou Agente de ligação cruzada (EXT ou ALC) ^{**}	Proporção em massa (%) dos reagentes na reação PCL-D / TDI / EXT ou ALC	X* (%)
1	BDO	89 / 10 / 1	11
2	BDO	84 / 13 / 3	16
3	BDO	79 / 16 / 5	21
4	BDO	74 / 19 / 7	26
5	BDO	69 / 22 / 9	31
6	GLU	89 / 10 / 1	11
7	GLU	84 / 13 / 3	16
8	GLU	79 / 16 / 5	21
9	GLU	74 / 19 / 7	26
10	GLU	69 / 22 / 9	31
11	SAC	89 / 10 / 1	11
12	SAC	84 / 13 / 3	16
13	SAC	79 / 16 / 5	21
14	SAC	74 / 19 / 7	26
15	SAC	69 / 22 / 9	31

NOTA: * X - teor de segmento rígido

** EXT - extensor de cadeia; ALC - agente de ligação cruzada; BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

*** PU - poliuretano; PCL-D - poli(ϵ -caprolactona)diol

Glicose e sacarose, atuando como agentes de ligação cruzada foram escolhidas na tentativa de proporcionar maior biodegradabilidade aos produtos. Vale a pena ressaltar que, na literatura, nada é reportado sobre este assunto (síntese de poliuretanos com glicose e sacarose como agentes de ligação cruzada).

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS POLIURETANOS

A caracterização estrutural, feita por espectroscopia na região do infravermelho, revelou inicialmente para os reagentes utilizados nas reações dos poliuretanos, as seguintes bandas: para a poli(ϵ -caprolactona)diol (figura 30),

destacam-se em 3328cm^{-1} , característica de $\nu(\text{OH})$; em 2958cm^{-1} , de $\nu(\text{CH})$; em 1718cm^{-1} referente à $\nu(\text{C}=\text{O})$, presente na função éster da PCL; em 1259cm^{-1} , de $\nu(\text{COC})$; e em 1087cm^{-1} e 1016cm^{-1} das duas vibrações assimétricas acopladas, $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ e de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ dos ésteres (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1994; SÁNCHEZ-ADSUAR et al., 1997; SABINO, 2007).

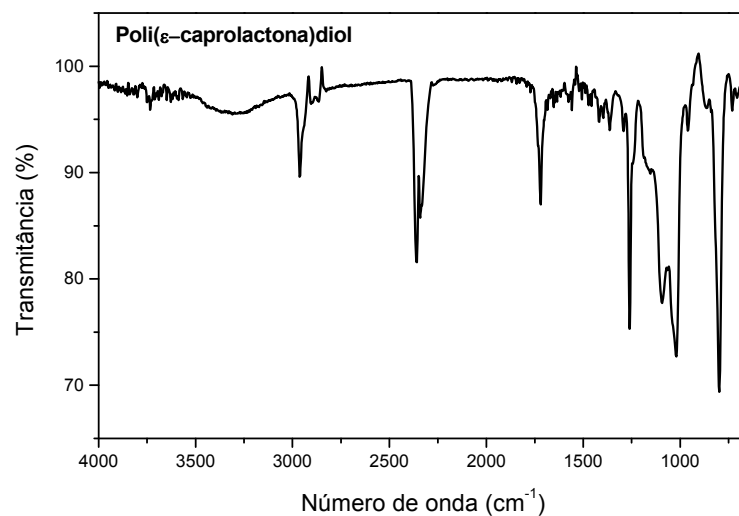


Figura 30 – Espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier da Poli(ϵ -caprolactona)diol

Já no espectro relativo ao diisocianato de tolieno, destacam-se as bandas em 2237cm^{-1} , referente à $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{O})$; em 1780cm^{-1} , à $\nu(\text{C}=\text{O})$; em 1521 e 1614cm^{-1} à, $\nu(\text{C}=\text{C})$ do anel aromático e ainda, 816cm^{-1} $\delta(\text{CH})$ de anel fora do plano (STANDARD SPECTRA, 1962).

Para o extensor de cadeia 1,4-butanodiol, verificou-se uma banda larga e intensa na região em 3338cm^{-1} do $\nu(\text{OH})$; o $\nu(\text{CH})$ em 2939 e 2871cm^{-1} ; em 1442cm^{-1} a deformação angular do OH no plano; em 1043cm^{-1} o $\nu(\text{CO})$ de álcoois e em 677cm^{-1} a deformação angular fora do plano de OH.

Os espectros dos agentes de ligação cruzada, glicose e sacarose, mostraram as bandas em torno de 3370cm^{-1} , característica de $\nu(\text{OH})$; em 2900cm^{-1} de $\nu(\text{CH})$; em $1440\text{-}1460\text{cm}^{-1}$ referentes à vibração da deformação angular do OH no plano, acopladas às vibrações de deformação angular simétrica fora do plano do CH; em aproximadamente $1010\text{-}1054\text{cm}^{-1}$ o $\nu(\text{CO})$ e, em $570\text{-}620\text{cm}^{-1}$ da deformação angular fora do plano do OH (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1994). Os espectros da região do infravermelho referentes aos reagentes encontram-se na figura 31.

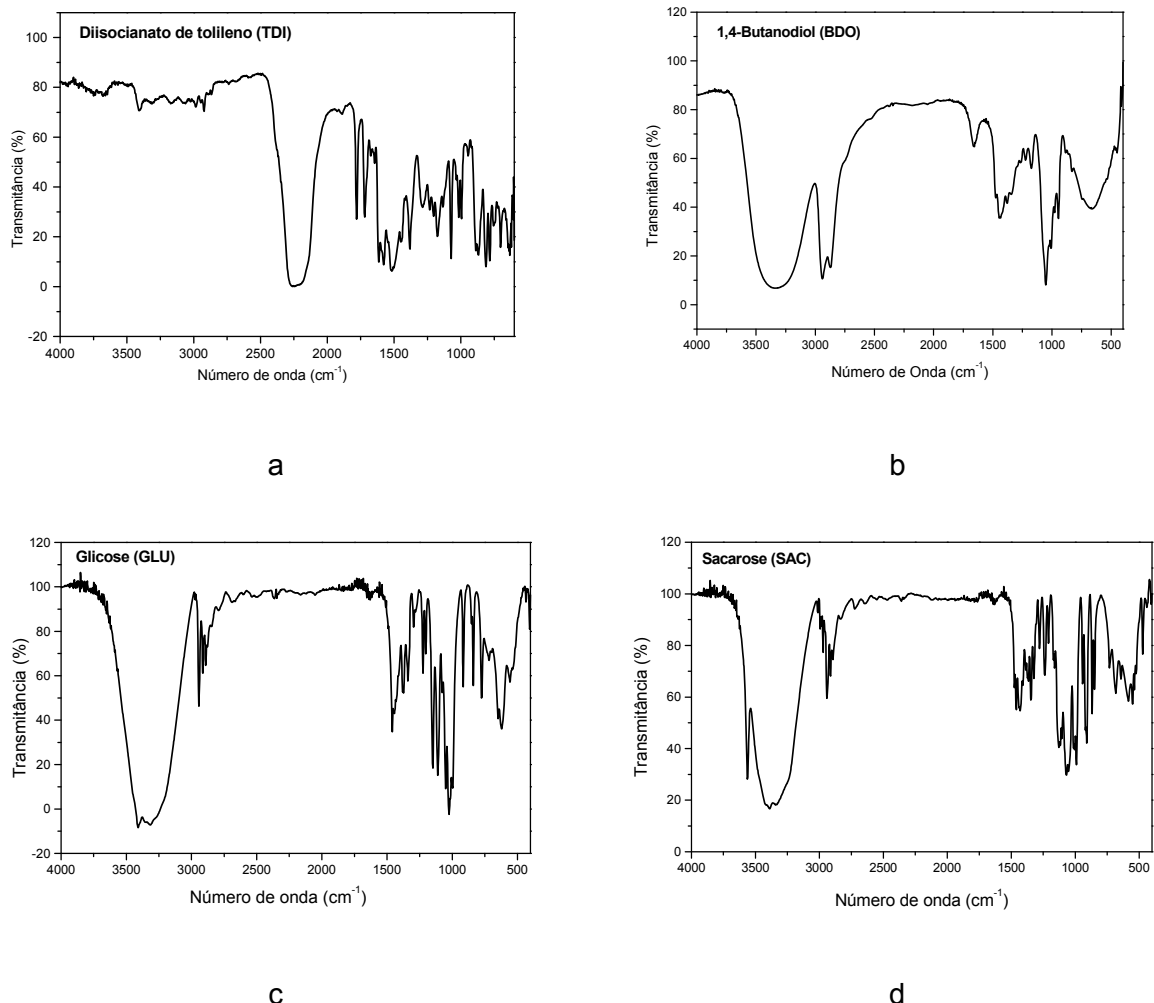


Figura 31 – Espectros da região do infravermelho com transformada de Fourier dos reagentes para a obtenção dos poliuretanos

Nota: (a) diisocianato de tolieno; (b) 1,4-butanodiol; (c) glicose e (d) sacarose

Com relação aos poliuretanos a caracterização estrutural (figura 32 a 34) mostrou, em todos os produtos, a ausência das bandas em 3500cm^{-1} característica de $\nu(\text{OH})$ e em 2300cm^{-1} , referente a $\nu(\text{NCO})$ residual e, o surgimento da banda em 3300cm^{-1} e em 1530cm^{-1} , características de $\nu(\text{NH})$; da banda em 2900cm^{-1} , característica de $\nu(\text{CH})$; em 1750cm^{-1} , de $\nu(\text{C}=\text{O})$, presente na função amida da ligação uretânica e na função éster da PCL-D, e em 1250cm^{-1} do $\nu(\text{COC})$.

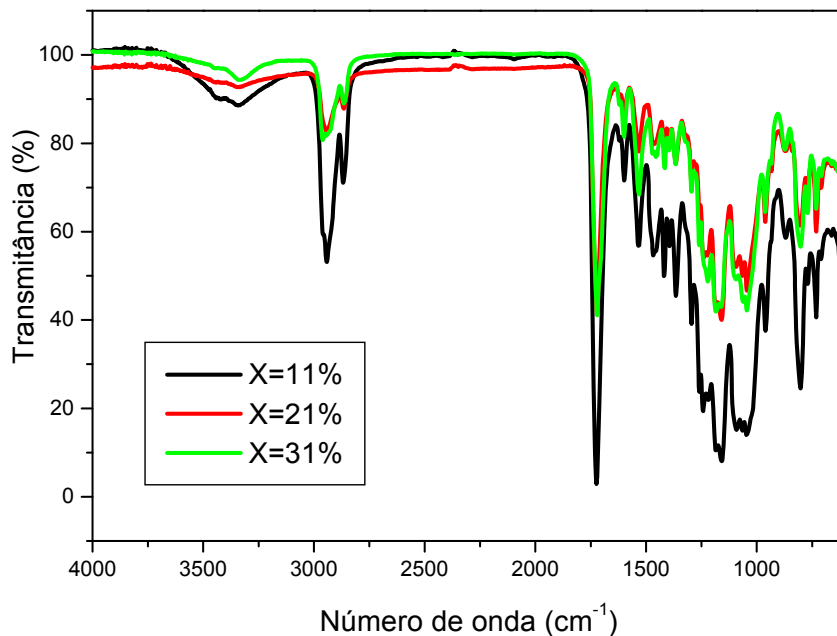


Figura 32 – Espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier dos poliuretanos, com 1,4-butanodiol, e variação no teor de segmento rígido (X) de 11, 21 e 31%

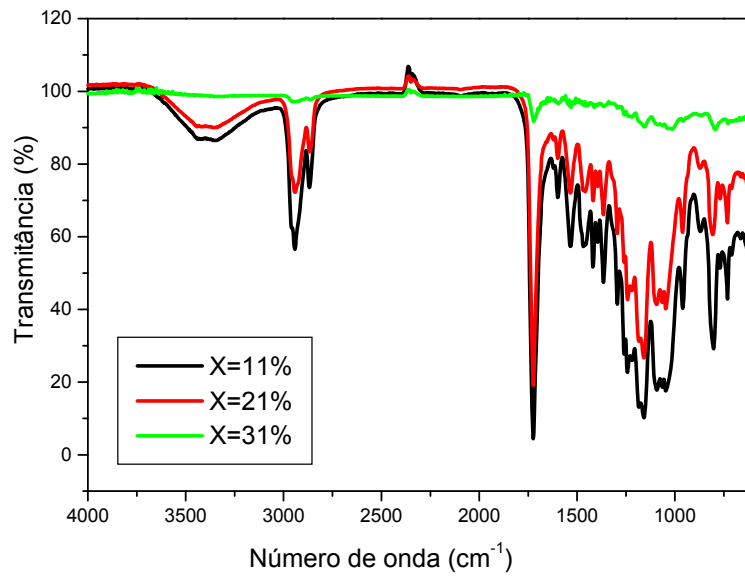


Figura 33 – Espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier dos poliuretanos, com glicose, e variação no teor de segmento rígido (X) de 11, 21 e 31%

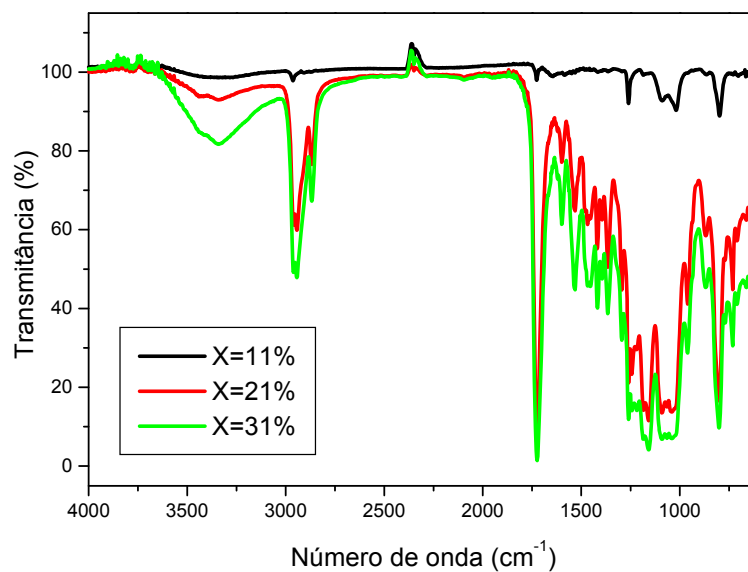


Figura 34 – Espectros obtidos na região do infravermelho com transformada de Fourier dos poliuretanos, com sacarose, e variação no teor de segmento rígido (X) de 11, 21 e 31%

Comparando as diferenças em relação aos espectros obtidos na região do infravermelho para os reagentes e os dados divulgados na literatura em diversos

artigos, que mostram bandas características de poliuretanos (SÁNCHEZ-ADSUAR; PASTOR-BLAS; MARTIN-MARTINEZ, 1996; HA; BROECKER, 2002; GARRET et al., 2003; KWEON et al., 2003; RODRIGUES; AKCELROUD, 2003; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006), foi verificado a formação do polímero, conforme esperado.

4.3 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO e MORFOLÓGICO DOS POLIURETANOS

4.3.1 Análise Termodinâmico-Mecânica (DMA)

Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), referente ao pico do módulo de perda (E''), obtidas através da análise termodinâmico-mecânica, são mostrados na tabela 6.

De maneira geral, com o aumento do teor de extensor, ocorreu um aumento nos valores de T_g , já para os poliuretanos com os agentes de ligação cruzada, ocorreu um aumento nos valores de T_g para aqueles com $X=11$ e 21% e uma diminuição com $X=31\%$, para ambas as séries (tabela 7 e figura 35). Este efeito pode ser justificado pelo aumento nas interações hidrogênio intersegmentos, gerando mistura de fases na série linear e devido à presença de ligações cruzadas dos agentes reticuladores (GLU e SAC). Nos agentes de ligação cruzada cíclicos, provavelmente, também ocorreu a influência do volume livre destes materiais.

Tabela 7 – Dados obtidos para as temperaturas de transição vítrea, obtidas por análise termodinâmica-mecânica dos poliuretanos

PUs/EXT	X(%)	T _g (°C)	PUs/ALC	X(%)	T _g (°C)	PUs/ALC	X(%)	T _g (°C)
BDO	11	-43	GLU	11	-43	SAC	11	-44
BDO	21	-31	GLU	21	-25	SAC	21	-24
BDO	31	-29	GLU	31	-32	SAC	31	-35

NOTA: X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

BDO-poliuretanos com 1,4 - butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

PUs - poliuretanos; EXT - extensor de cadeia e ALC - agente de ligação cruzada

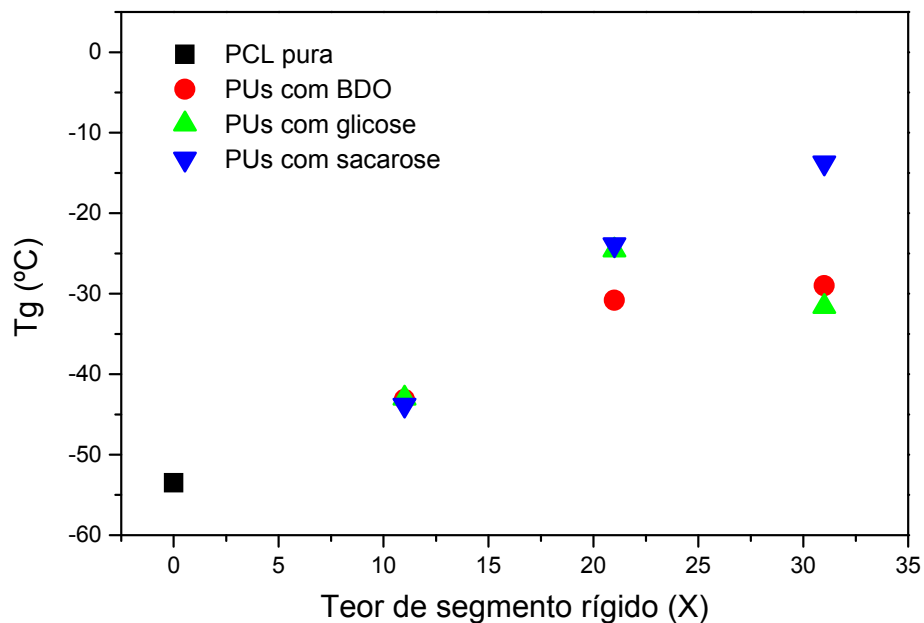


Figura 35 – Temperatura de transição vítrea dos poliuretanos e da poli(ϵ -caprolactona)diol em função da variação do teor de segmento rígido (X)

Ao se analisar as curvas de DMA, com relação aos parâmetros de módulo de armazenamento (E') e modo de perda (E''), foi observado para a série linear que, com aumento do teor de segmento rígido, de forma geral, ocorreu uma mudança no estado vítreo (região anterior à temperatura de transição vítrea, T_g), indicando que as cadeias estão mais amarradas. Para as séries compostas pelos agentes de ligação cruzada, quase não há diferença nesta região, com o aumento do teor de

segmento rígido (X). Esse fato pode indicar que a presença das ligações cruzadas dificulta a mobilização das cadeias, mas conserva o padrão elastomérico das amostras (embora pequeno), favorecido pela mistura de fases, conforme foi observado na literatura em poliuretanos com poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), polipropileno glicol e, com policaprolactona e diisocianato de hexametileno (YEGANECH; LAKOURAJ; JAMSHIDI, 2005; KORLEY et al., 2006; YEGANECH; TALEMI, 2007).

A figura 36 mostra algumas das curvas de DMA para as amostras de poliuretanos glicose com teores de segmento rígido (X) de 11, 21 e 31%. As demais curvas encontram-se no Anexo 1.

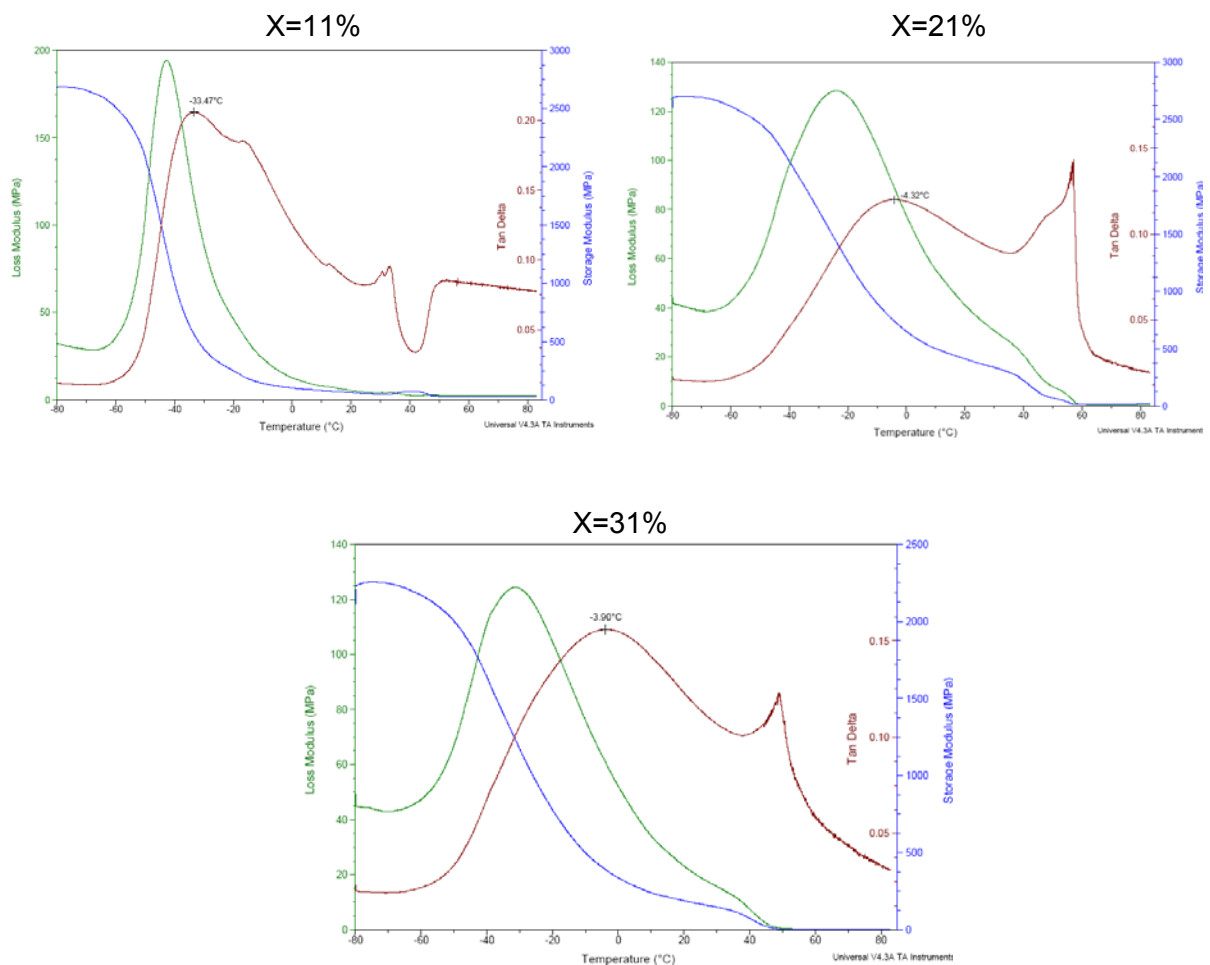


Figura 36 – Curvas da análise termodinâmico-mecânica para os poliuretanos com glicose, onde X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A poli(ϵ -caprolactona)diol pura e os poliuretanos foram analisados por TGA para avaliar a estabilidade térmica desses materiais. Pelas curvas da figura 37 e o gráfico da figura 38, foi observado que, tanto a PCL-D como os poliuretanos, sofreram apenas um estágio de perda de massa praticamente na mesma faixa de temperatura.

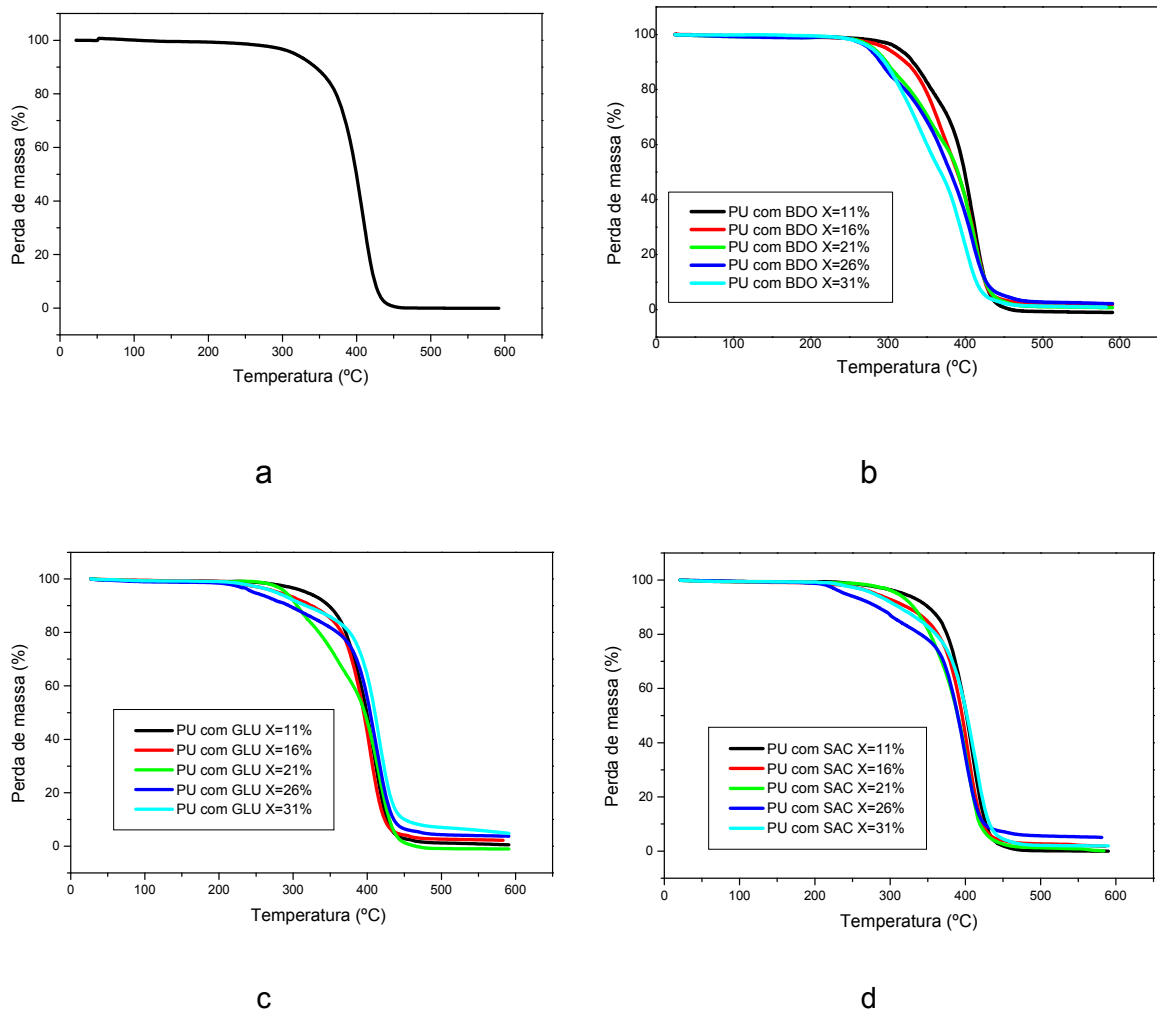


Figura 37 – Curvas de perda de massa da poli(ϵ -caprolactona)diol e dos poliuretanos
 Nota: (a) Poli(ϵ -caprolactona)diol; (b) Poliuretanos com 1,4-butanodiol; (c) poliuretanos com glicose e (d) poliuretanos com sacarose

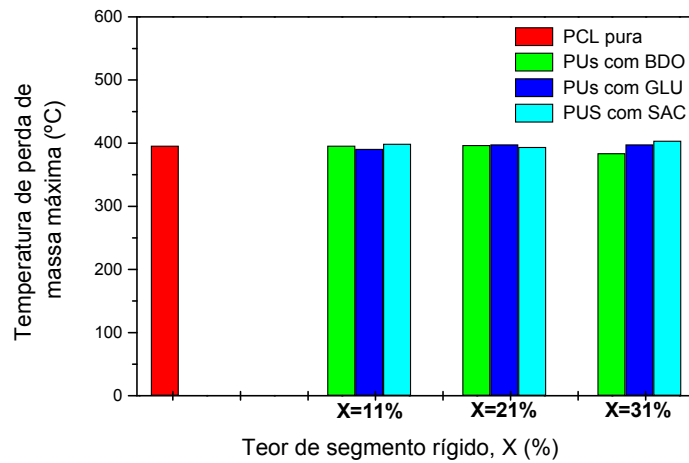


Figura 38 – Temperatura de perda de massa máxima da poli(ϵ -caprolactona)diol (PCL) e dos poliuretanos (PUs) com 1,4-butanodiol (BDO), glicose (GLU) e sacarose (SAC)

Os valores de perda de massa máxima (T_{max}) foram determinados a partir dos máximos dos picos resultantes da primeira derivada das curvas de TGA, como mostrado, por exemplo, na figura 39 para a amostra de poli(ϵ -caprolactona)diol e para o poliuretano com 1,4-butanodiol ($X=11\%$). Já a temperatura inicial (figura 40) foi obtida pela extrapolação do evento térmico (T_{onset}).

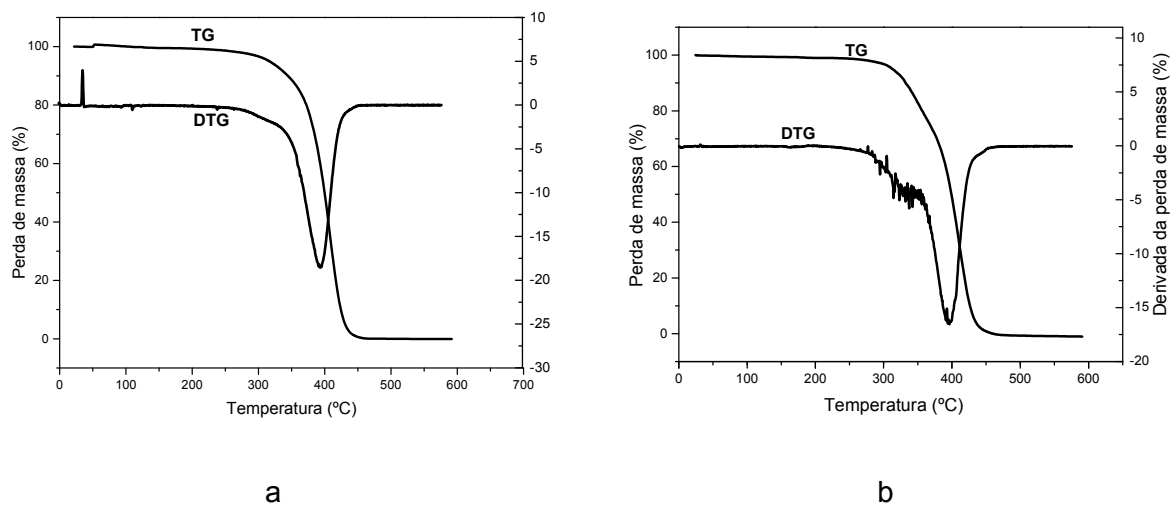


Figura 39 – Curvas da perda de massa e a derivada primeira da curva
Nota: (a) Poli(ϵ -caprolactona)diol e (b) poliuretano com 1,4-butanodiol com teor de segmento rígido de 11%

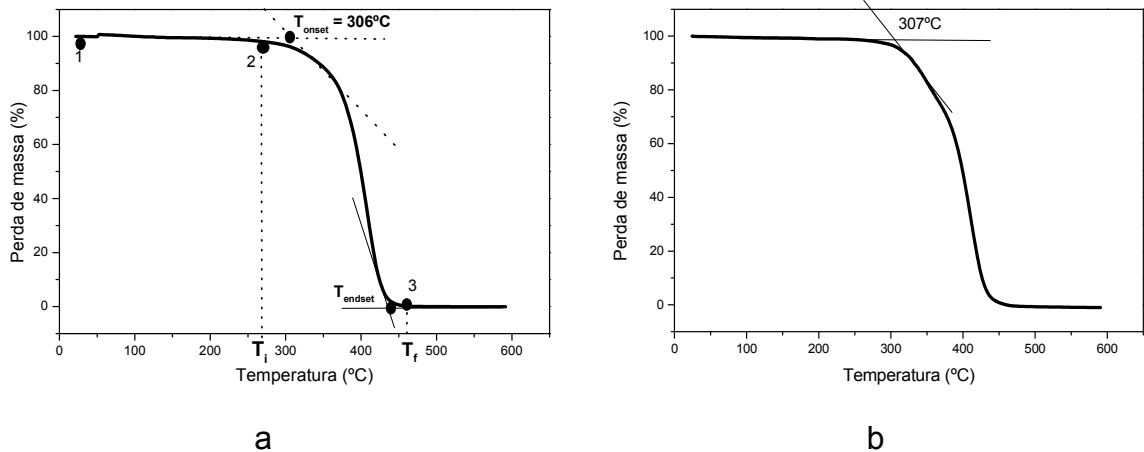


Figura 40 – Determinação da temperatura inicial de perda de massa pela extrapolação do evento térmico (T_{onset})
 Nota: (a) Poli(ϵ -caprolactona)diol e (b) poliuretano com 1,4-butanodiol com teor de segmento rígido de 11%

Conforme ilustrado na curva da figura 40, foi observado que, entre os pontos 1 e 2, quase não ocorreu perda de massa, indicando que o material foi termicamente estável até o ponto 2, que corresponde à temperatura inicial (T_i), 268°C. A partir deste, iniciou-se o processo de decomposição térmica, tendo como término o ponto 3. A diferença entre $T_f - T_i$ (2 e 3) permite obter dados sobre a variação de massa sofrida pela amostra em relação às ordenadas. No entanto, na prática, a temperatura *onset* (T_{onset}), que é definida como o ponto de interseção da linha base extrapolada antes do evento com a tangente à curva produzida, é mais usada com o propósito de comparação, visto que ela é mais fácil de ser determinada do que a T_i . De modo similar, a temperatura *endset* (T_{endset}), corresponde ao final extrapolado do evento térmico, embora este valor não tenha sido utilizado para fins de análise comparativa.

Os valores de T_{onset} e de $T_{máximo}$ para todos os poliuretanos obtidos, bem como para poli(ϵ -caprolactona)diol pura, são apresentados na tabela 8. Após a derivada, foi verificado que nem todas as curvas, inicialmente observadas, apresentaram apenas um estágio de perda de massa.

Tabela 8 – Valores da temperatura *onset* e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolactona)diol pura e dos poliuretanos determinadas pelas curvas de TG e DTG

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máximo} (°C)
PCL pura	306	396
PU com BDO X=11%	307	396
PU com BDO X=16%	281	349 e 398
PU com BDO X=21%	281	340 e 397
PU com BDO X=26%	265	275 e 396
PU com BDO X=31%	286	326 e 384
PU com GLU X=11%	306	391
PU com GLU X=16%	306	386
PU com GLU X=21%	279	398
PU com GLU X=26%	263	396
PU com GLU X=31%	250	398
PU com SAC X=11%	299	399
PU com SAC X=16%	258	396
PU com SAC X=21%	298	394
PU com SAC X=26%	246	388
PU com SAC X=31%	253	404

Os dados de perda de massa, obtidos pelas curvas de DTG, no que diz respeito à temperatura de perda de massa máxima, permitem indicar que a introdução das ligações uretânicas (com o aumento de X), influenciou mais para os PUs lineares do que para os reticulados, para os quais quase não ocorreu variação na estabilidade térmica dos produtos quando comparado à PCL-D pura, possivelmente devido à densidade de reticulação.

A temperatura *onset*, porém, sofreu uma pequena alteração (figura 41), principalmente com relação aos reticuladores cíclicos, sugerindo que estes estão tornando, em pequeno grau, o PU mais termolábil, já que a decomposição térmica se inicia em uma temperatura inferior.

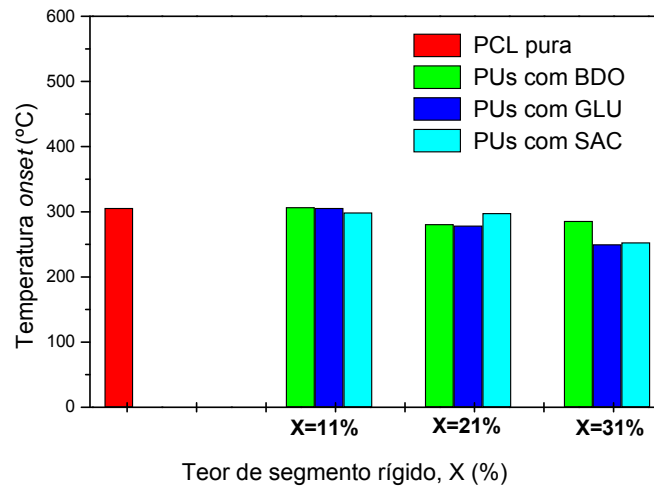


Figura 41 – Temperatura *onset* da poli(ϵ -caprolactona) diol (PCL-D) e dos poliuretanos (PUs) com 1,4-butanodiol (BDO), glicose (GLU) e sacarose (SAC)

Esses dados de temperatura de perda de massa máxima e de temperatura *onset* estão de acordo com dados já relatados na literatura para poli(ϵ -caprolactona)diol e para alguns tipos de poliuretanos (MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006; YEGANEH; TALEMI, 2007).

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a poli(ϵ -caprolactona)diol pura, os termogramas mostraram curvas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) definidas conforme pode ser observado na figura 42. No segundo aquecimento, foi verificada uma alteração no perfil térmico da curva: a dupla endoterma de fusão sugere a presença de duas zonas cristalinas distintas para esse polímero, o que pode ser atribuído aos diferentes graus de ordenação ou ao tamanho dos cristalitos (KLOSS et al., 2002). Além disso, com relação ao

primeiro aquecimento, os picos estão em temperaturas menores e apresentaram uma diminuição na intensidade. Este perfil foi mantido em subseqüentes ciclos de aquecimento: não tendo sido verificada nenhuma alteração nas características cristalinas do poliéster. O grau de cristalinidade da PCL-D pura foi evidente nas medidas por DSC e foi confirmado pela difração de raios-X, apresentada a seguir.

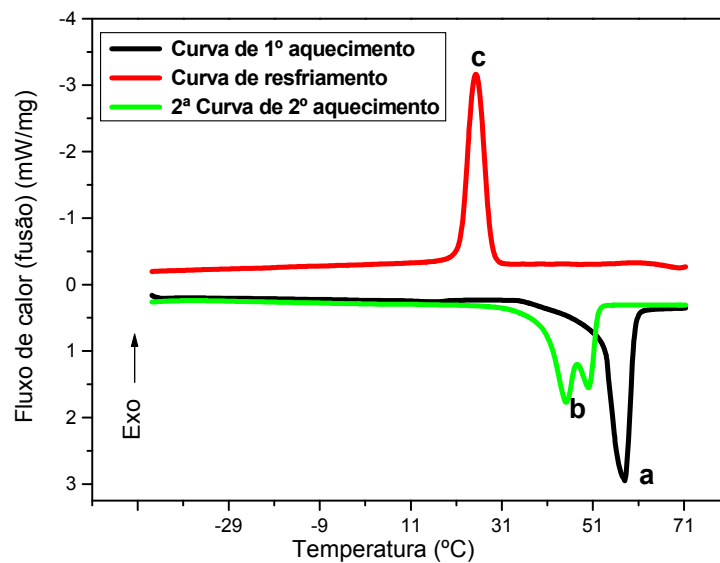


Figura 42 – Termogramas obtidos por calorimetria exploratória diferencial para a poli(ϵ -caprolactona) diol pura

Nota: (a) temperatura de fusão cristalina da primeira curva, $T_m = 58^\circ\text{C}$; (b) temperaturas de fusão cristalina da segunda curva, $T_m = 50^\circ\text{C}$ e 45°C e (c) temperatura de cristalização, $T_c = 25^\circ\text{C}$

As curvas térmicas obtidas por DSC para os poliuretanos derivados da poli(ϵ -caprolactona)diol com 1,4-butanodiol, glicose e sacarose são mostradas no Anexo 2.

Os valores registrados de temperatura de fusão (T_m), no primeiro aquecimento para todos os PUs são menores do que a T_m da PCL-D pura (tabela 9). Também foi observado que esses polímeros não retêm a cristalinidade após este aquecimento (eliminação da história térmica). Os produtos com glicose ($X = 21$ e 31%), apresentaram duas faixas de temperatura sugerindo que o perfil de comportamento está seguindo o estabelecido pela PCL na segunda curva de aquecimento, pois essa

série apresenta uma mistura de fases menos evidente que aquela presente nos poliuretanos lineares e um teor de ligações cruzadas menor que os poliuretanos com sacarose, ou seja, os produtos com glicose apresentaram um comportamento intermediário entre o produto linear e o mais reticulado.

Tabela 9 – Temperatura de fusão cristalina (1º aquecimento) dos poliuretanos e da poli(ϵ -caprolactona)diol e temperatura de fusão para os precursores puros, obtidas por calorimetria diferencial exploratória

PU _s /EXT	X ^{**} (%)	T _m (°C)	PU _s /ALC	X ^{**} (%)	T _m (°C)	PU _s /ALC	X ^{**} (%)	T _m (°C)
BDO	11	36	GLU	11	45	SAC	11	45
BDO	21	44	GLU	21	48 / 60	SAC	21	47
BDO	31	50	GLU	31	49 / 63	SAC	31	47
Preccursores puros								
PCL-D pura	T _g = -53°C		T _m = 58 °C		GLU pura	PF = 162 °C		
BDO puro			ND*		SAC pura	PF = 192 °C		

NOTA: * ND = não determinado

**X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

PU_s - poliuretanos; EXT - extensor de cadeia e ALC - agente de ligação cruzada.

Depois da fusão, os poliuretanos, inicialmente opacos, fato que, visualmente, pode ser indicativo de cristalinidade, tornaram-se transparentes. Porém, foi observado que a cristalinidade pode ser recuperada se o material ficar alguns dias na temperatura ambiente.

4.3.4 Análise por Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X da poli(ϵ -caprolactona)diol pura revelou picos relativos à cristalinidade (figura 43). Foram observados picos intensos 2 θ em

21,56 e 23,82; além de picos de menor intensidade com 2θ localizados aproximadamente em 15,85 (figura 43a), em destaque, e em 30,06; 36,36; 38,62; 40,66; 43,78 e 48,34 (figura 43b), conforme já verificado na literatura (KIM; LEE; XU, 1996; SÁNCHEZ-ADSUAR et al., 1997; BOGDANOV et al., 1999).

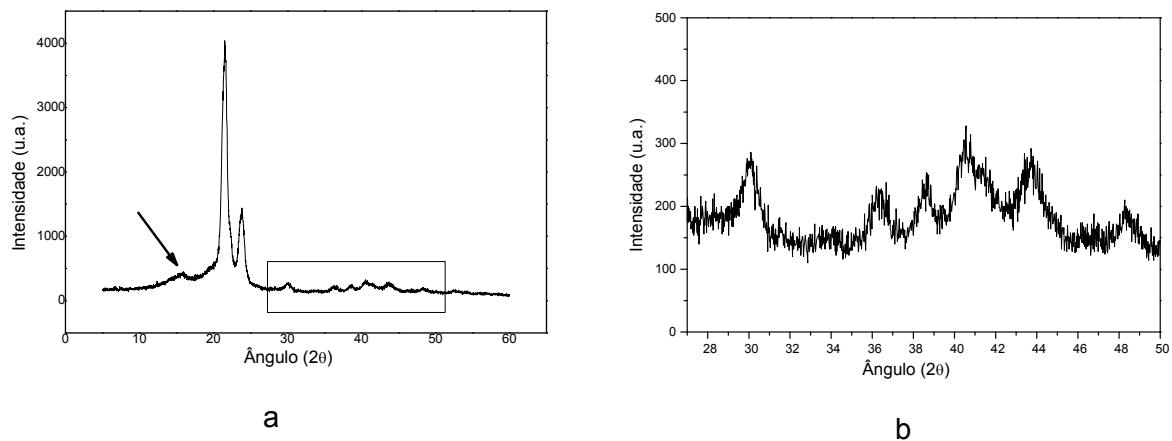


Figura 43 – Difratomogramas de raios-X da poli(ϵ -caprolactona)diol pura
Nota: (a) Difratomograma completo 2θ de 5 a 65° e (b) ampliação da região de 2θ de 25 a 50°

Na avaliação difratométrica dos poliuretanos, somente os picos correspondentes a 21,56 e 23,82, que são da poli(ϵ -caprolactona)diol pura, foram observados (figuras 44 a 46) e, com o aumento do teor de segmento rígido (X), ocorreu uma redução na cristalinidade. Os picos de cristalinidade bem definidos, deram lugar a um halo amorfo, principalmente para maiores valores de X. Essa mudança pode ser atribuída à deformação na estrutura cristalina da poli(ϵ -caprolactona)diol com a adição do segmento rígido para a formação do produto uretânico.

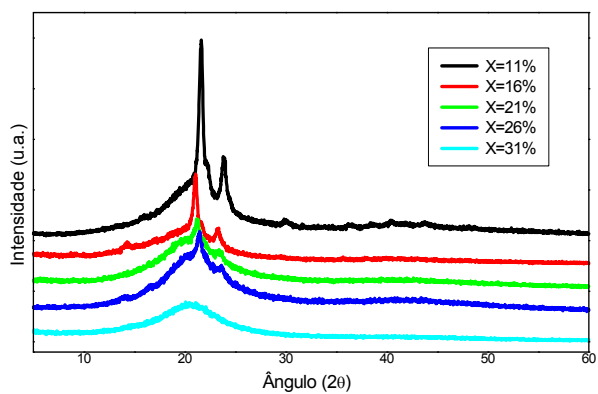


Figura 44 – Difratoformas de raios-X dos poliuretanos com 1,4-butanodiol e diferentes teores de segmento rígido

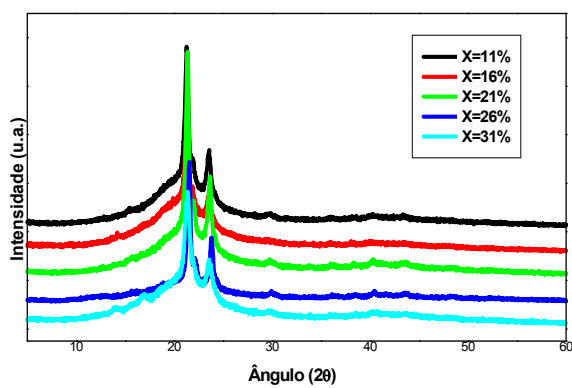


Figura 45 – Difratoformas de raios-X dos poliuretanos com glicose e diferentes teores de segmento rígido

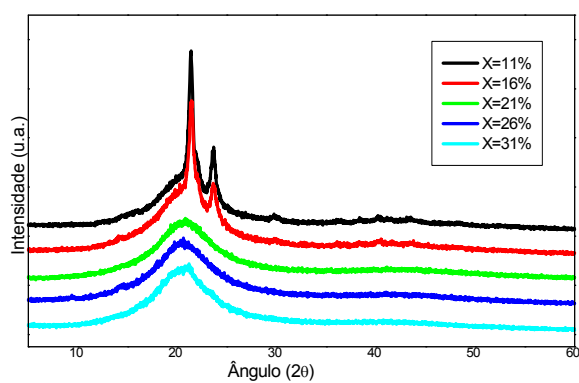


Figura 46 – Difratoformas de raios-X dos poliuretanos com sacarose e diferentes teores de segmento rígido

A partir dos resultados de difração de raios-X e da Equação 4 foi possível determinar o grau de cristalinidade.

$$\% C = [I_c / (I_c + KI_a)] \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

sendo: %C a fração cristalina; I_c o resultado da integração dos picos de difração; I_a o resultado da integração do halo amorfo, e K uma constante de proporcionalidade, característica de cada polímero (para poliuretanos $K \cong 1,0$) (CANEVAROLO JÚNIOR, 2004).

Confirmando os dados qualitativos do perfil dos difratogramas (figuras 44 a 46) já mencionado, foi observada uma diminuição quantitativa do grau de cristalinidade dos PUs, com o aumento no teor de segmento rígido (tabela 10 e figura 47), calculando a porcentagem e cristalinidade, empregando a equação 3.

Tabela 10 – Dados da porcentagem de cristalinidade dos poliuretanos obtidos a partir da poli(ϵ -caprolactona)diol

PUs EXT	X (%)	% cristalinidade	PUs ALC	X (%)	% cristalinidade	PUs ALC	X (%)	% cristalinidade
BDO	11	25	GLU	11	23	SAC	11	23
BDO	16	13	GLU	16	14	SAC	16	15
BDO	21	7	GLU	21	16	SAC	21	ND/PA*
BDO	26	5	GLU	26	18	SAC	26	ND/PA*
BDO	31	ND/PA*	GLU	31	21	SAC	31	ND/PA*
PCL	-----	52%						

NOTA: * ND/PA – não determinado / polímero amorfo

X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

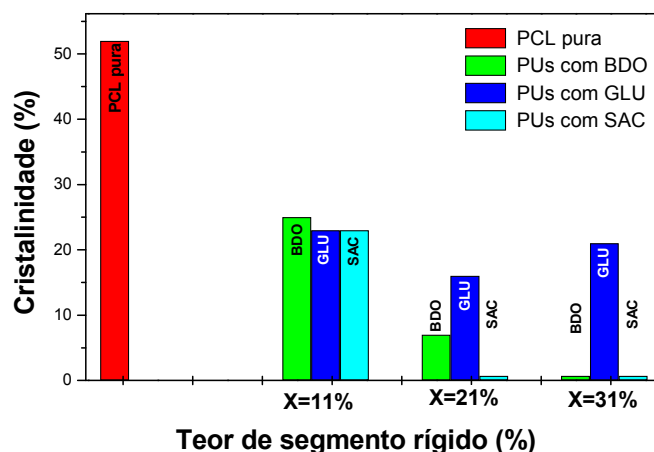


Figura 47 – Porcentagem de cristalinidade obtida para os poliuretanos (PUs) com poli(ϵ -caprolactona) diol com 1,4-butanodiol (BDO), glicose (GLU) e sacarose (SAC)

Esses dois fatos, a deformação na estrutura cristalina e a diminuição do grau de cristalinidade podem ser justificados tendo em vista que os polímeros formados apresentam uma estrutura segmentada, constituída por segmentos rígidos e flexíveis, tendo como conseqüência o surgimento de mistura de fases, decorrente da interação intersegmentos através das ligações hidrogênio e das ligações cruzadas (BOGDANOV et al., 1999; SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000; ZHUOHONG et al., 2006; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006). Somado a isso, ainda se pode considerar o volume livre dos agentes de ligação cruzada. Assim, provavelmente deve estar ocorrendo uma desorganização na estrutura das cadeias internas dos polímeros, fazendo com que a cristalinidade diminua, mas os padrões da PCL-D são mantidos, considerando que esta constituiu a maior fração mássica da mistura (entre 70 a 90% dos poliuretanos).

4.3.5 Microscopia Ótica

A presença da cristalinidade na poli(ϵ -caprolactona)diol e nos poliuretanos com 1,4-butanodiol, foi também analisada por microscopia ótica de birrefringência com luz polarizada. Na figura 48, são mostradas as fotomicrografias obtidas.



Figura 48 – Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica

Nota: (a) poli(ϵ -caprolactona)diol sem e com polarização de luz; (b) poliuretanos com 1,4-butanodiol com teor de segmento rígido de 11% sem e com polarização de luz

Observa-se, a partir das micrografias, que tanto a PCL-D pura quanto os PUs com BDO com menor porcentagem de segmento rígido polarizam a luz, indicando que as cadeias estão organizadas, característica de polímero semi-cristalino. Este fato é caracterizado pelos pontos coloridos, além das estruturas esferulíticas, indicadas nas figuras 48 com polarização de luz. Tais dados foram condizentes àqueles obtidos na calorimetria exploratória diferencial e na difração de raios-X.

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as amostras de poliuretano com diferentes teores de segmento rígido e a poli(ϵ -caprolactona)diol possuem uma superfície homogênea, sem segregação de fases (figuras 49 a 52) e sem sinais de regiões significativas de cristalinidade nos aumentos observados.

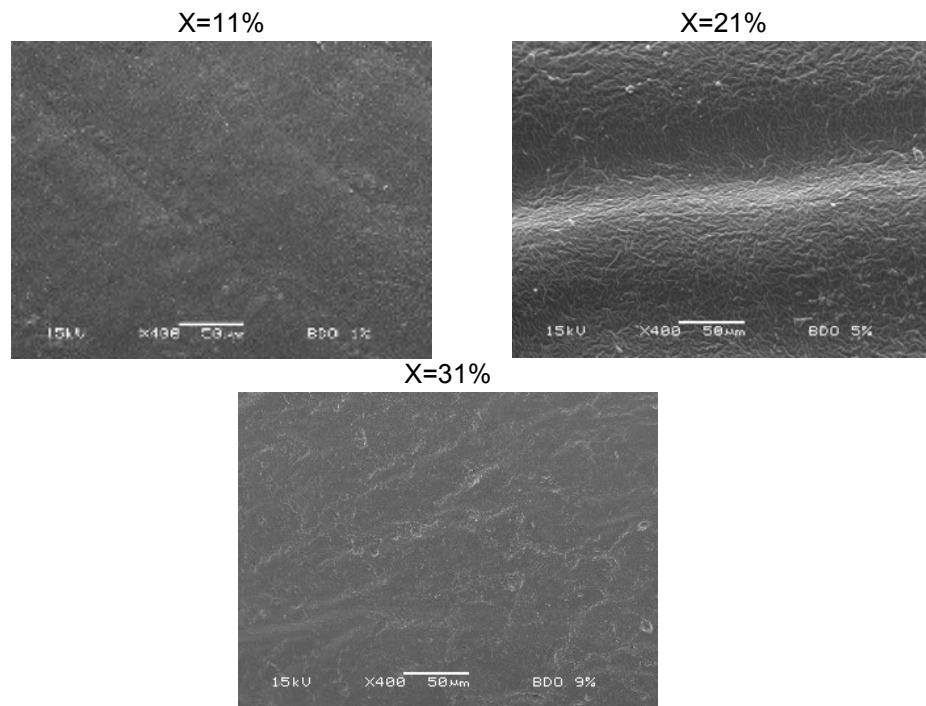


Figura 49 – Fotomicrografias dos poliuretanos com 1,4-butanodiol, obtidas por microscopia eletrônica de varredura

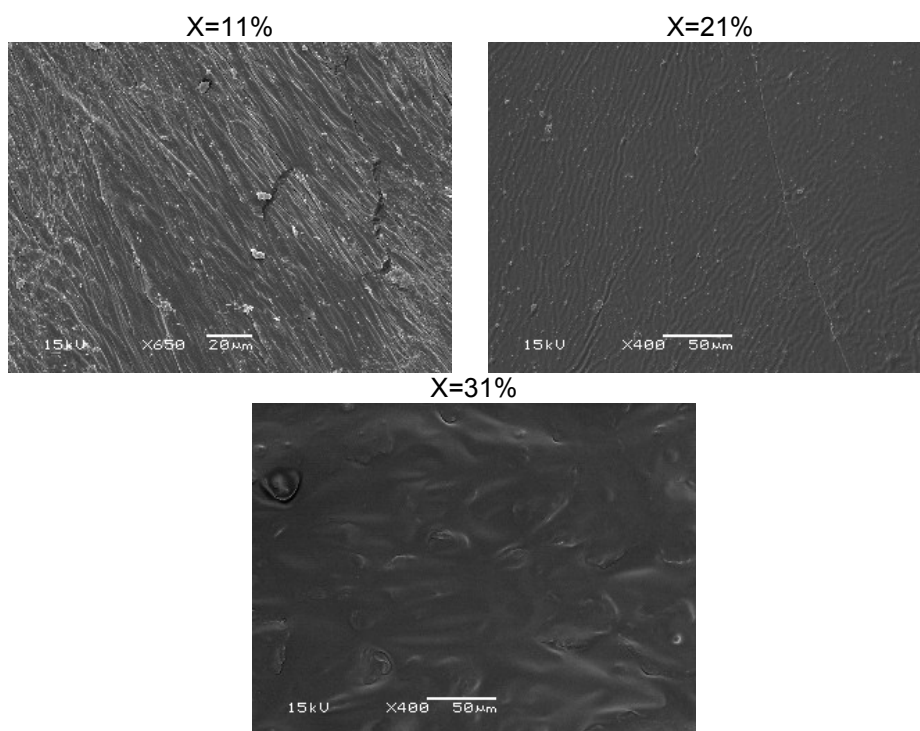


Figura 50 – Fotomicrografias dos poliuretanos com glicose obtidas, por microscopia eletrônica de varredura

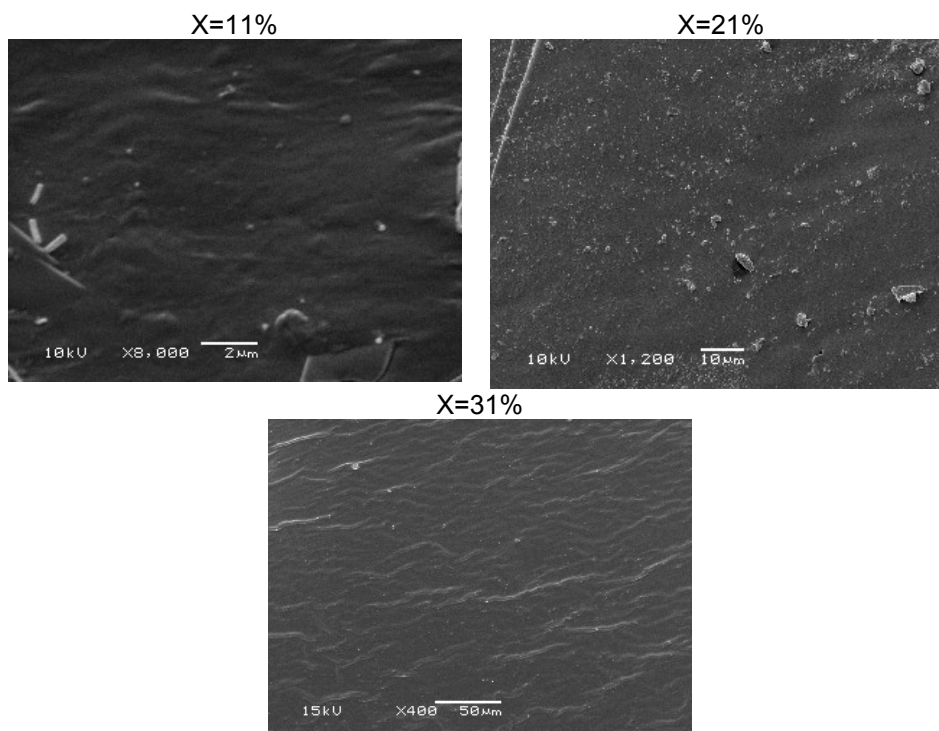


Figura 51 – Fotomicrografias dos poliuretanos com sacarose obtidas, por microscopia eletrônica de varredura

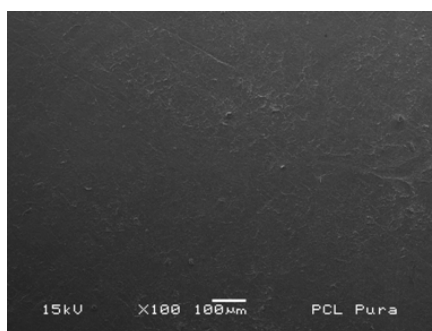


Figura 52 – Fotomicrografia da poli(ε-caprolactona)diol obtida, por microscopia eletrônica de varredura

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO SEGMENTO RÍGIDO

4.4.1 Reações de Obtenção do Segmento Rígido Linear

A reação de obtenção do segmento rígido linear, ou seja, com TDI e BDO, é mostrada na figura 53.

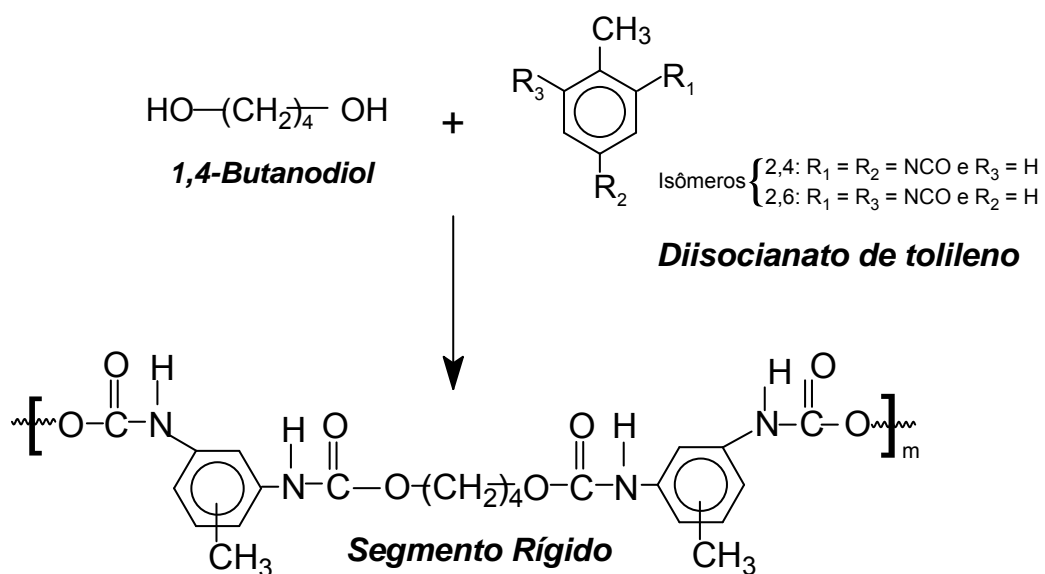


Figura 53 – Reação de obtenção do segmento rígido linear

Para os poliuretanos com glicose e sacarose, a reação é semelhante, somente difere no produto formado, que passa a ser com ligações cruzadas.

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização feita por espectroscopia na região do infravermelho (figuras 54 a 56) revelou, em todos os segmentos rígidos, a ausência da banda em 2300cm^{-1} , referente ao $\nu(\text{NCO})$ residual e o surgimento das bandas em torno de 3400cm^{-1} e 1600cm^{-1} , características $\nu(\text{NH})$; da banda em 2900cm^{-1} , característica de $\nu(\text{CH})$; em aproximadamente 1720cm^{-1} de $\nu(\text{C=O})$, presente na função amida da ligação uretânica, e em 1210cm^{-1} do $\nu(\text{COC})$.

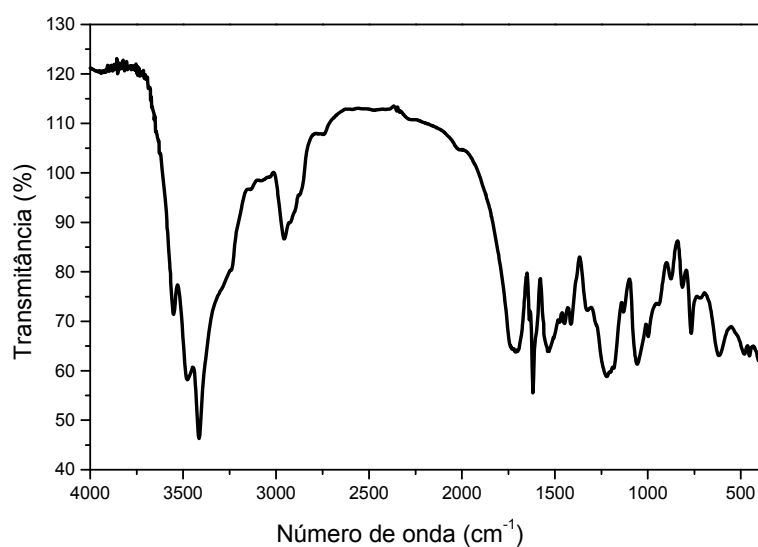


Figura 54 – Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier do segmento rígido com 1,4-butanodiol e diisocianato de tolueno

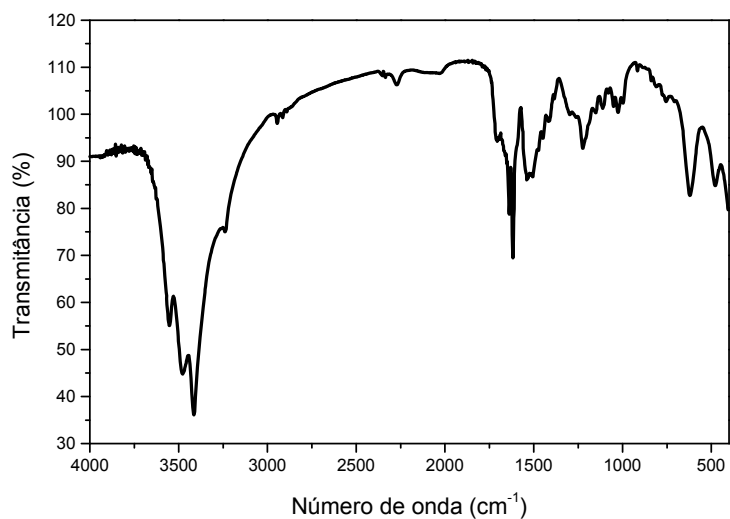


Figura 55 – Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier do segmento rígido com glicose e diisocianato de tolileno

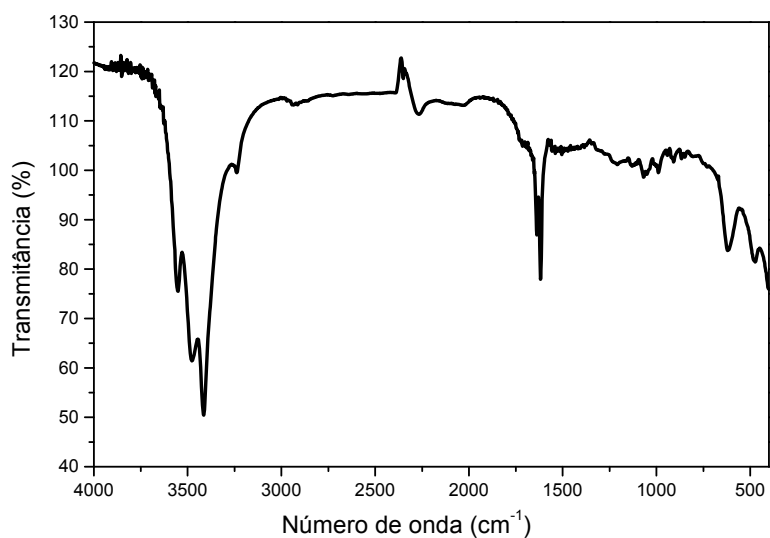


Figura 56 – Espectro obtido por infravermelho com transformada de Fourier do segmento rígido com 1,4-butanodiol e diisocianato de tolileno

Os espectros das reações dos segmentos rígidos indicaram a formação dos produtos, conforme esperado.

4.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Os segmentos rígidos foram analisados por TG e DTG para avaliar a estabilidade térmica desses materiais. Pelos termogramas, foi observado que as amostras sofreram dois estágios de perda de massa (figura 57).

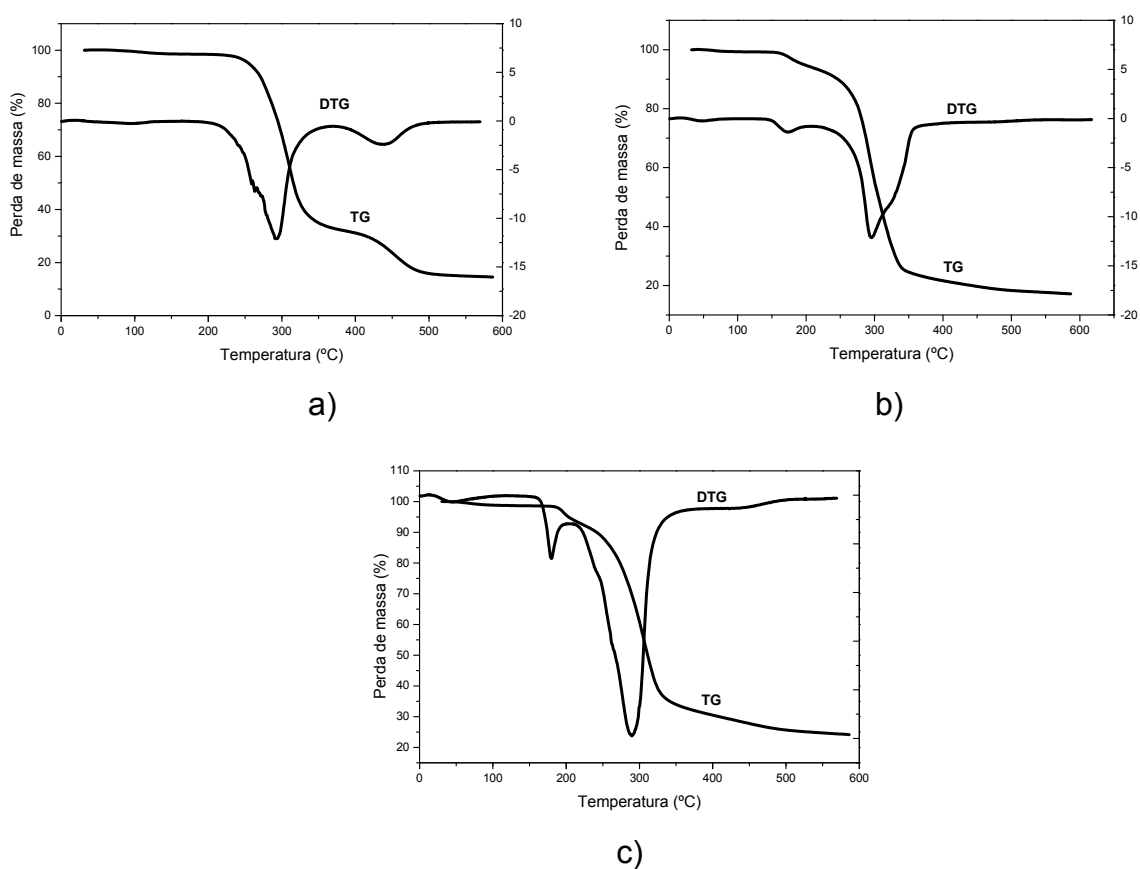


Figura 57 – Curvas de análise termogravimétrica do segmento rígido dos poliuretanos
Nota: (a) 1,4-butanodiol e diisocianato de tolileno; (b) glicose e diisocianato de tolileno; e (c) sacarose e diisocianato de tolileno

Tabela 11 – Valores da temperatura *onset* e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolatona) diol pura e dos poliuretanos

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máximo} (°C)
1,4-Butanodiol com diisocianato de tolileno	245	294 e 438
Glicose com diisocianato de tolileno	243	159 e 274
Sacarose com diisocianato de tolileno	249	180 e 290

Os dados de perda de massa, obtidos por TGA, permitem indicar que a estabilidade térmica dos segmentos rígidos é bem menor quando comparada aos poliuretanos. O valor da T_{onset} ficou mais baixo quando comparado aos poliuretanos com BDO e ainda mais evidentes quando comparado com as séries reticuladas (GLU e SAC), sugerindo novamente que os reticuladores cíclicos (devido ao volume livre das suas moléculas) estão tornando, em pequeno grau, o produto mais termolábil. No que diz respeito à temperatura de perda de massa máxima, foi verificado que o material linear foi mais estável termicamente, devido, provavelmente, ao melhor empacotamento das cadeias, consequência das interações mais efetivas (tabela 11).

4.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O termograma mostrado na Figura 58 revelou, para a reação do diisocianato de tolieno com o 1,4-butanodiol, apenas a temperatura de transição vítrea (T_g) a 64°C.

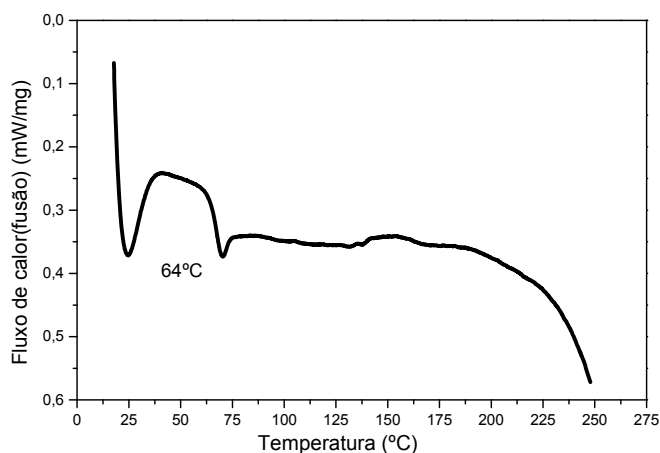


Figura 58 – Termograma obtidos por calorimetria diferencial exploratória do segmento rígido com 1,4-butanodiol e diisocianato de tolieno

Já para os produtos com glicose e sacarose, a Tg foi de difícil visualização (figura 59).

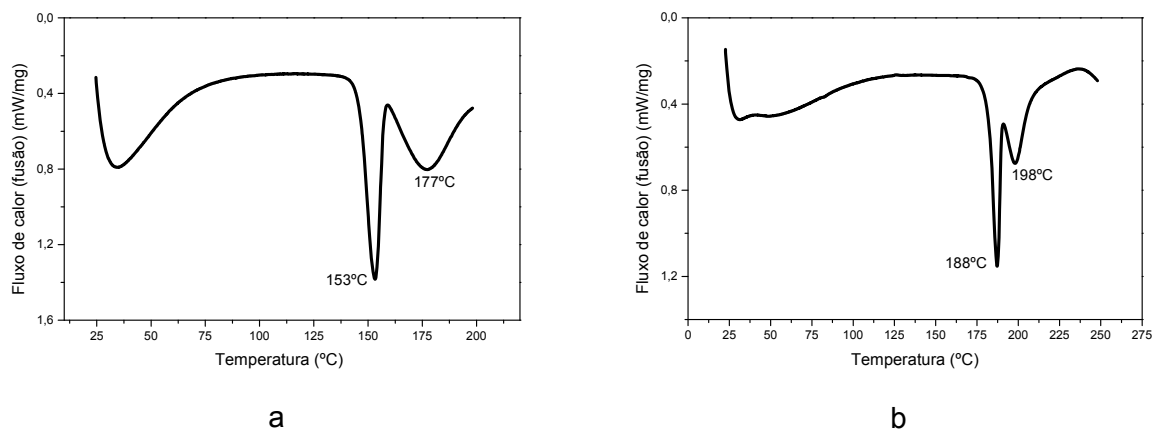


Figura 59 – Termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória do segmento rígido com: (a) glicose e diisocianato de tolieno e (b) sacarose e diisocianato de tolieno

Nesses casos, somente foi possível observar duas temperaturas de fusão, uma correspondente ao polímero e a outra referente à glicose ou à sacarose, embora em um valor menor do que os obtidos para esses reagentes puros.

4.4.5 Difração de Raios-X (DRX)

Os segmentos rígidos mostraram características de cristalinidade bem diferentes quando observados os difratogramas de raios-X, apresentados nas figuras 60 a 62.

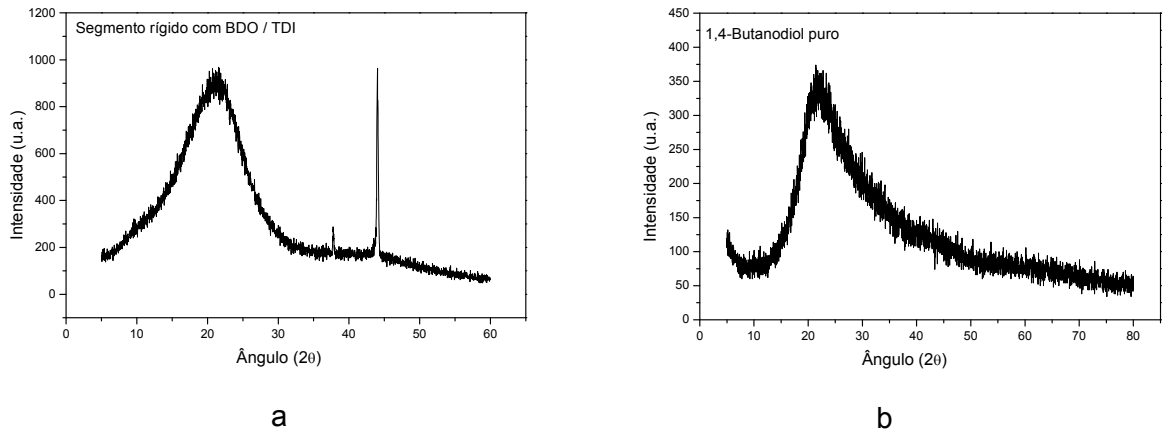


Figura 60 – Difractogramas do segmento rígido dos poliuretanos
Nota: (a) 1,4-butanodiol e diisocianato de tolileno e (b) 1,4-butanodiol puro

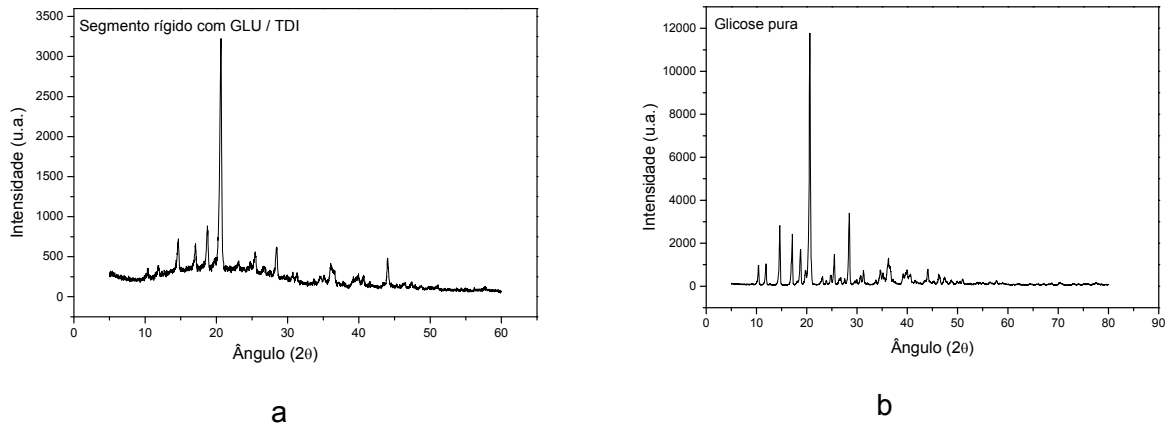


Figura 61 – Difractogramas do segmento rígido dos poliuretanos
Nota: (a) glicose e diisocianato de tolileno e (b) glicose pura

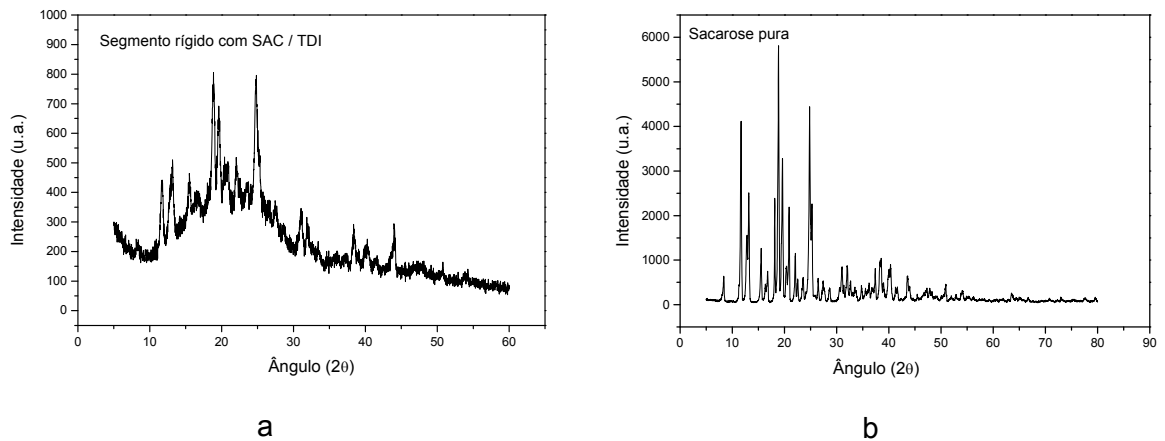


Figura 62 – Difractogramas do segmento rígido dos poliuretanos
Nota: (a) sacarose e diisocianato de tolileno e (b) sacarose pura

Para o segmento rígido com 1,4-butanodiol foi verificado um halo amorfo e um único pico de cristalinidade em $2\theta = 44^\circ$. Quando relacionado à substância pura, o perfil do halo amorfo se mantém e, em relação aos poliuretanos obtidos com BDO, o aspecto do difratograma está muito semelhante àqueles obtidos para os produtos com maior quantidade de extensor. Já para os segmentos rígidos com glicose e sacarose foi observada uma diminuição na cristalinidade em relação aos produtos puros e, em relação aos poliuretanos formados com estes segmentos, foi observado um aumento na cristalinidade.

Quando se compara o reagente puro com os segmentos rígidos obtidos, essas diferenças podem estar relacionadas à introdução das ligações uretânicas. Já em relação aos poliuretanos, o que modifica o perfil é a introdução do segmento flexível, constituído por poli(ϵ -caprolactona) diol.

A síntese e a avaliação dos segmentos rígidos se demonstraram importante, considerando que o comportamento dos poliuretanos formados foi influenciado pela maior fração mássica presente no polímero, ou seja, a poli(ϵ -caprolactona)diol.

4.5 ANÁLISE DA BIODEGRADAÇÃO

Vários métodos de avaliação qualitativa e quantitativa da biodegradação têm sido utilizados para avaliar a mudança estrutural do material (KAY; McCABE; MORTON, 1993; GOLDBERG, 1995; KIM et al., 2000; TSUJI; SUZUYOSHI, 2002; RUTKOWSKA et al., 2002; ISHIAKU et al., 2002; MORANCHO, et al., 2006). A biodegradabilidade, para o presente caso, foi avaliada a partir de dados de perda de

massa (ou gravimetria), espectroscopia na região do infravermelho por meio da técnica de refletância total atenuada (ATR) e também, por algumas técnicas de caracterização térmica e morfológica por análise termodinâmica-mecânica (DMA), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.5.1 Avaliação da Biodegradação Utilizando o Fungo *Pleurotus Sajor-Caju*

4.5.1.1 Em fase sólida

Após o período de incubação (30 e 60 dias), a visualização direta das amostras permitiu verificar um bom contato do micélio fúngico desenvolvendo-se através das hifas por toda a superfície dos poliuretanos (figuras 63 e 64), sendo mais acentuado nas amostras com menor conteúdo de extensor de cadeia (BDO) e naquelas com maior conteúdo de agente de ligação cruzada, tanto glicose quanto sacarose.

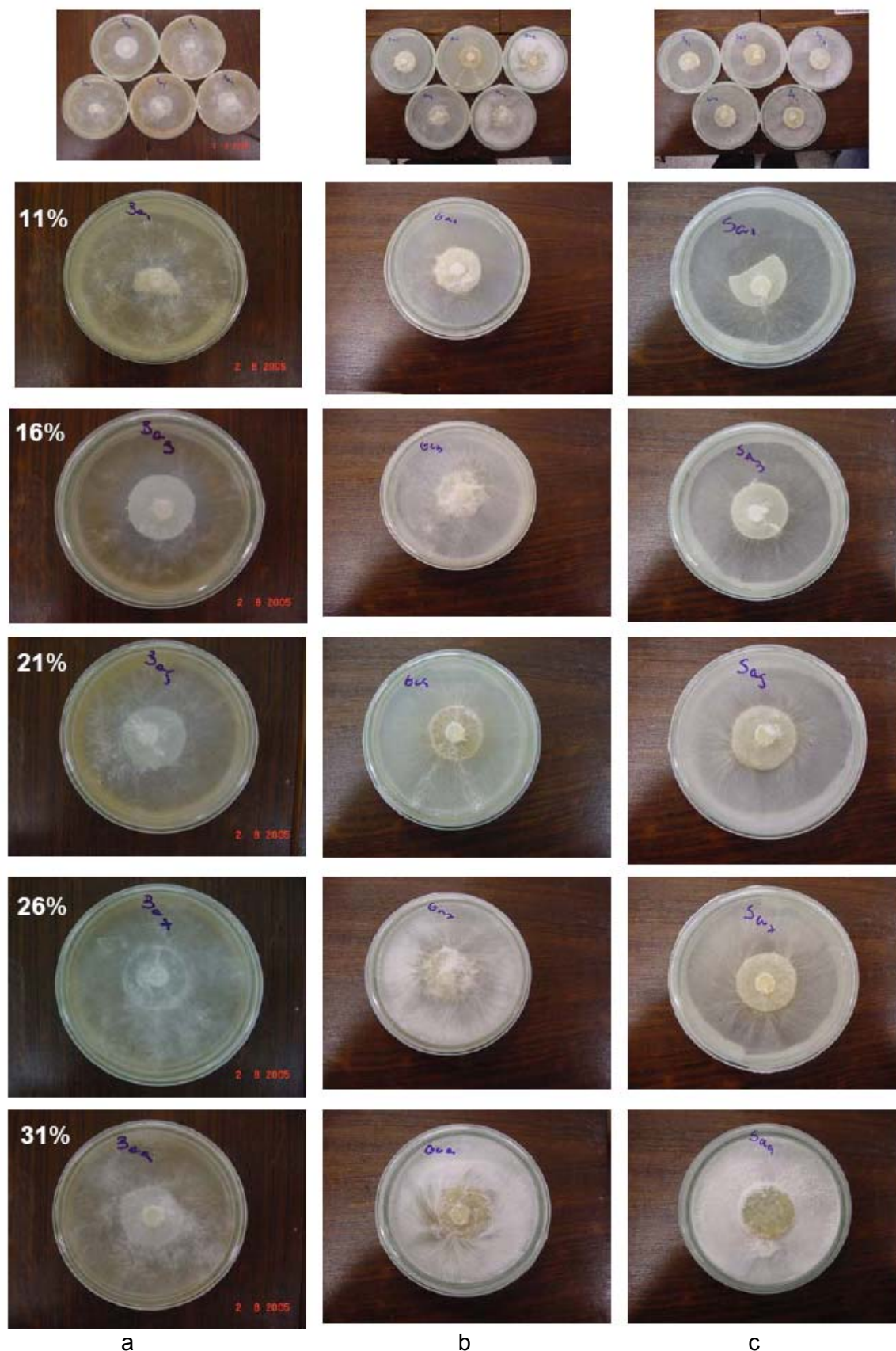


Figura 63 – Fotos de desenvolvimento fúngico nas amostras de poliuretanos com teor de segmento rígido de 11 a 31%, submetidas à fase sólida (30 dias)
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose.

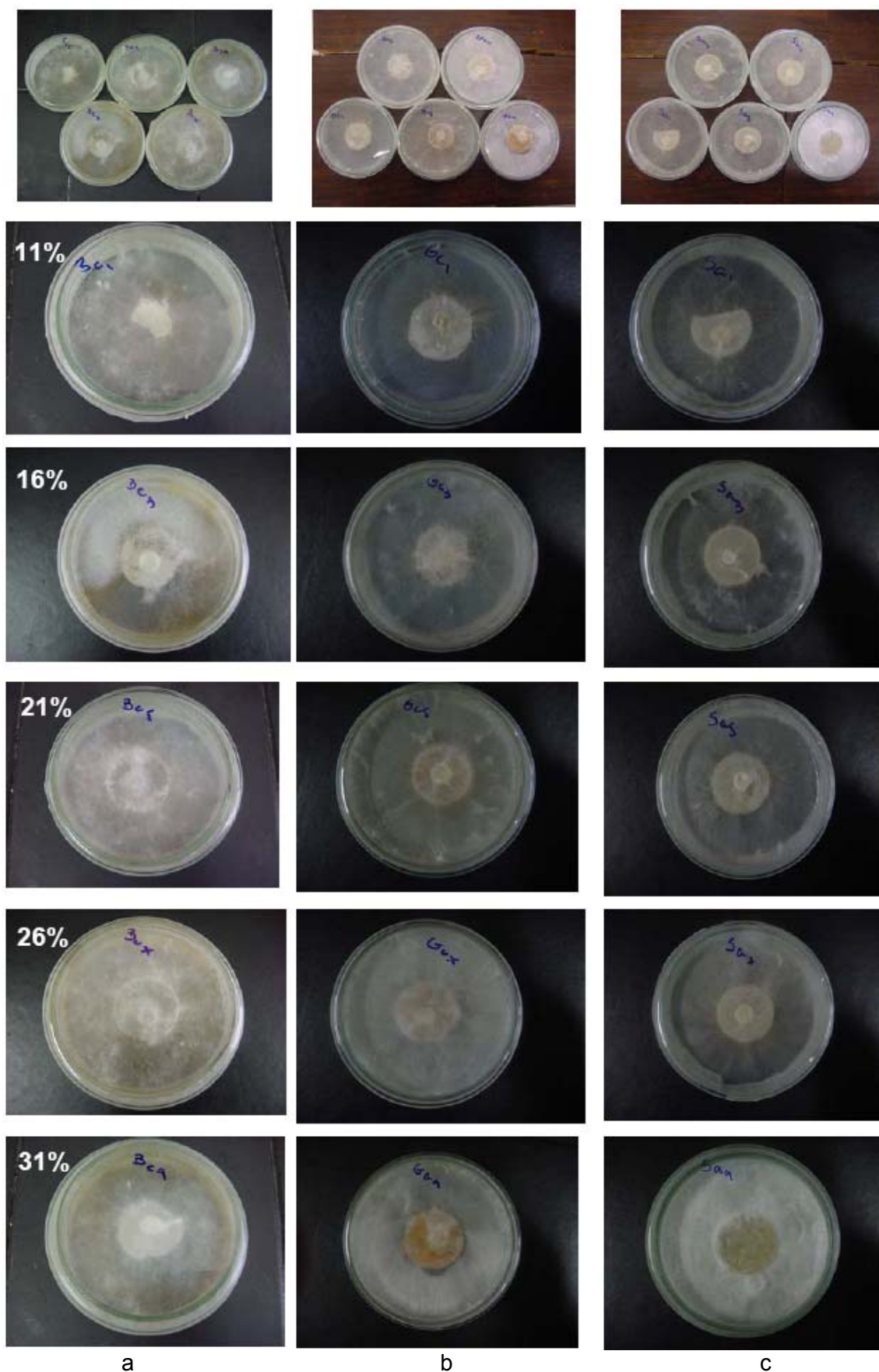


Figura 64 – Fotos de desenvolvimento fúngico nas amostras de poliuretanos com teor de segmento rígido de 11 a 31%, submetidas à fase sólida (60 dias)
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose

A figura 65 mostra a massa residual dos poliuretanos após 30 e 60 dias de ensaio de biodegradação com o fungo. Com o aumento do teor de segmento rígido, nos PUs com extensor de cadeia (BDO), a biodegradabilidade diminuiu devido a um empacotamento mais eficaz das cadeias e, conseqüentemente, uma maior mistura de fases, o que dificulta a atuação do microrganismo. Já com os reticuladores (GLU e SAC), a perda de massa aumentou com o aumento de teor de segmento rígido, devido à maior quantidade desses agentes e aos seus volumes livres. Além disso, para estes últimos, uma maior perda de massa foi verificada, sugerindo que estes componentes favorecem a ação do microrganismo no método empregado. Também foi observado um maior crescimento fúngico com o maior tempo de ensaio (60 dias).

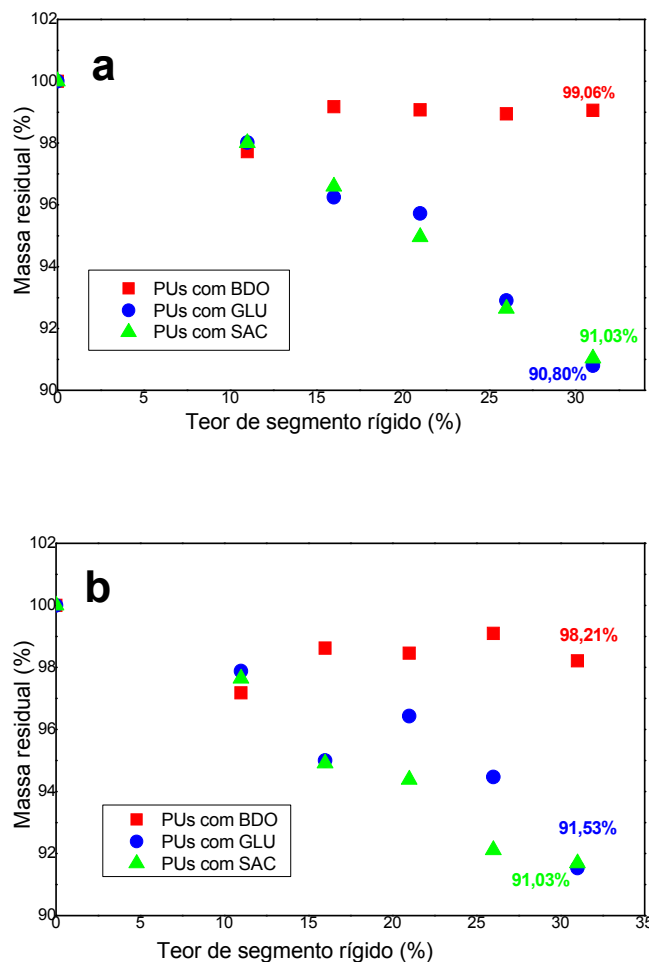


Figura 65 – Massa residual (%) após biodegradação dos poliuretanos por fase sólida, utilizando o fungo *Pleurotus sajor-caju* após (a) 30 e (b) 60 dias

4.5.1.2 Microscopia ótica e eletrônica de varredura do fungo após o ensaio em fase sólida

Foi possível verificar, através da microscopia ótica realizada após o ensaio em fase sólida, o desenvolvimento bem definido das hifas fúngicas do *Pleurotus sajor-caju*, colonizado sobre a superfície de todas as amostras de poliuretano (figura 66).

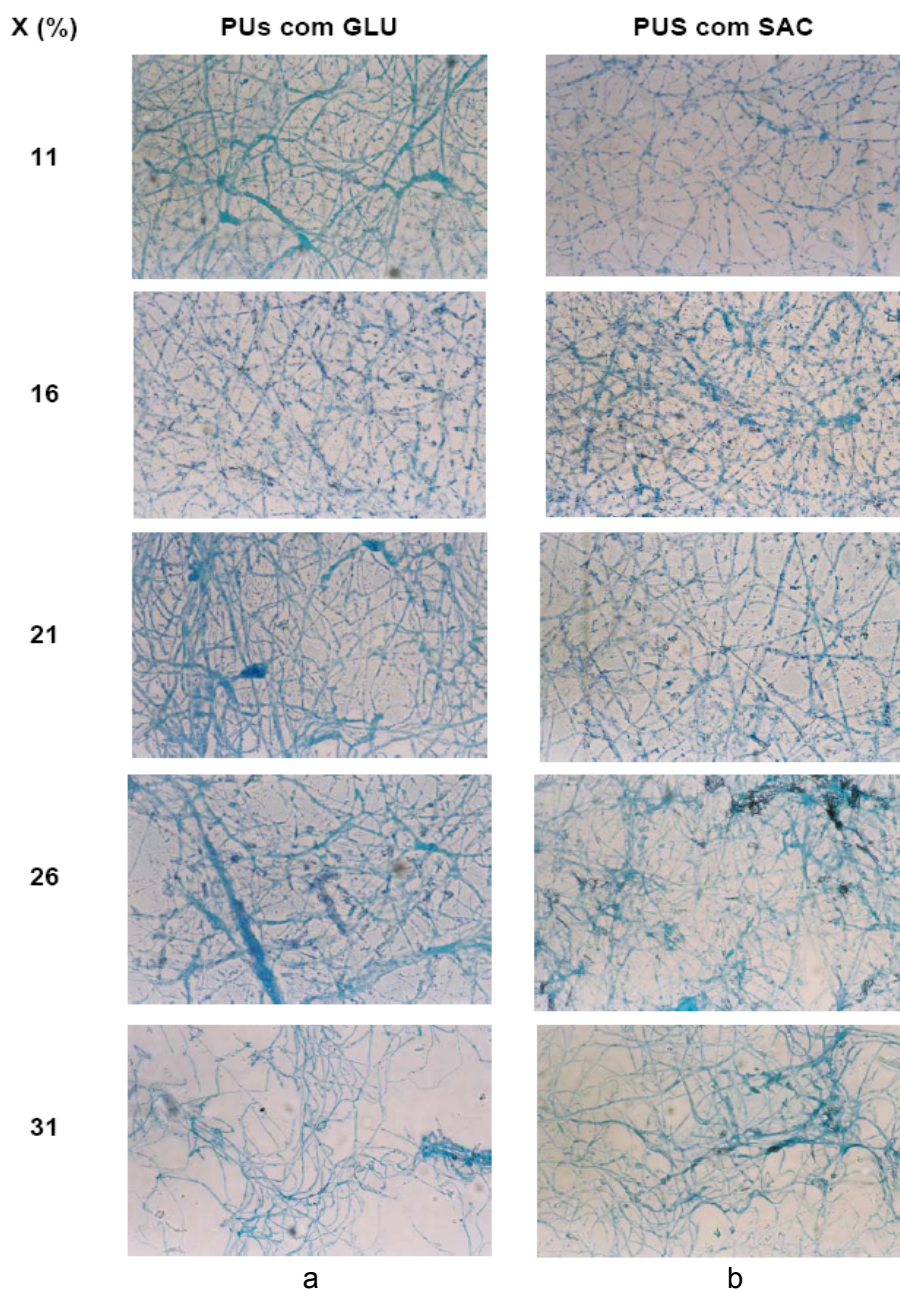


Figura 66 – Fotomicrografias obtidas por microscopia ótica do fungo *Pleurotus sajor-caju*, recolhido das amostras
Nota: (a) poliuretanos com glicose e (b) poliuretanos com sacarose

Foram observados sinais bastante evidentes da atuação do fungo sobre a superfície dos materiais e, em algumas áreas, foi possível verificar uma maior concentração dessas hifas. Fato este que também foi observado nas fotomicrografias obtidas por MEV (figura 67). Esses resultados confirmam que ocorreu o crescimento do fungo em todas as amostras analisadas.

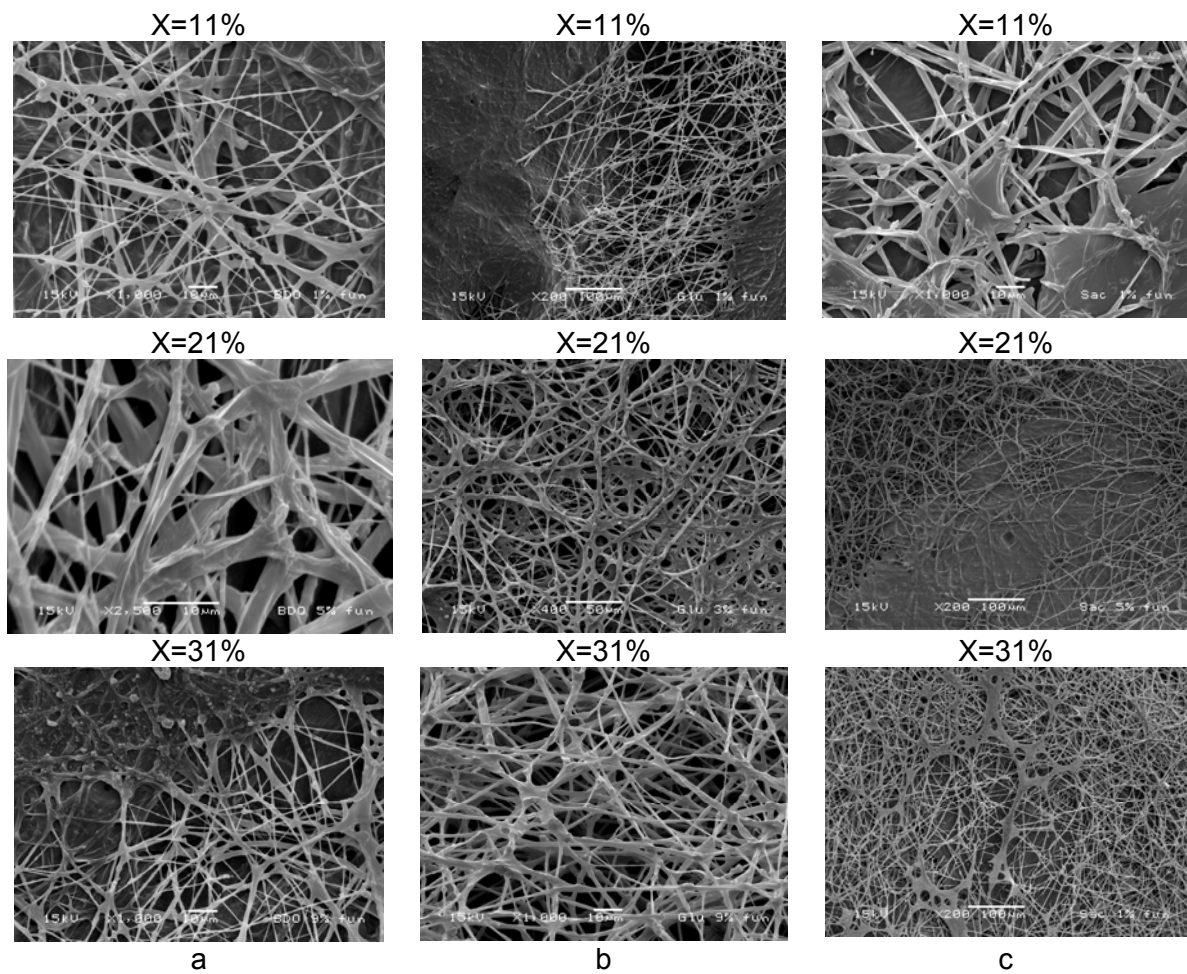


Figura 67 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do fungo *Pleurotus sajor-caju* sobre as amostras (60 dias)

Nota: (a) Poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose. Teor de segmento rígido (X) variando de 11 a 31%.

4.5.1.3 Em fase líquida

No caso da análise da biodegradação em fase líquida (tabela 11) pôde-se verificar que, após os 60 dias, a taxa de perda de massa de algumas amostras foi um pouco menor do que no processo discutido anteriormente, mas o comportamento foi semelhante: com o aumento no teor de extensor de cadeia (BDO), a porcentagem de massa residual aumentou e, com o aumento de reticulador, para ambas as séries (GLU ou SAC), a porcentagem diminuiu (figura 68), sugerindo novamente, que as amostras com glicose e sacarose degradaram mais efetivamente do que aquelas com 1,4-butanodiol.

Tabela 12 – Quadro comparativo de perda de massa das amostras em fase sólida e líquida

Amostras	Extensor ou reticulador	X (%)	Fase Sólida		Fase Líquida
			Perda de massa (%) 30 dias	Perda de massa (%) 60 dias	Perda de massa (%) 60 dias
1	BDO	11	2,28	2,82	2,55
2	BDO	16	0,83	1,38	-----*
3	BDO	21	0,93	1,54	1,09
4	BDO	26	1,06	0,09	-----*
5	BDO	31	0,94	1,79	0,34
6	GLU	11	1,98	2,12	2,25
7	GLU	16	3,75	5,00	-----*
8	GLU	21	4,28	3,57	2,82
9	GLU	26	7,10	5,53	-----*
10	GLU	31	9,20	8,47	7,92
11	SAC	11	2,00	2,36	1,62
12	SAC	16	3,41	5,09	-----*
13	SAC	21	5,04	5,62	1,74
14	SAC	26	7,36	7,89	-----*
15	SAC	31	8,97	8,31	6,07

NOTA: * Amostras não analisadas por fase líquida

X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

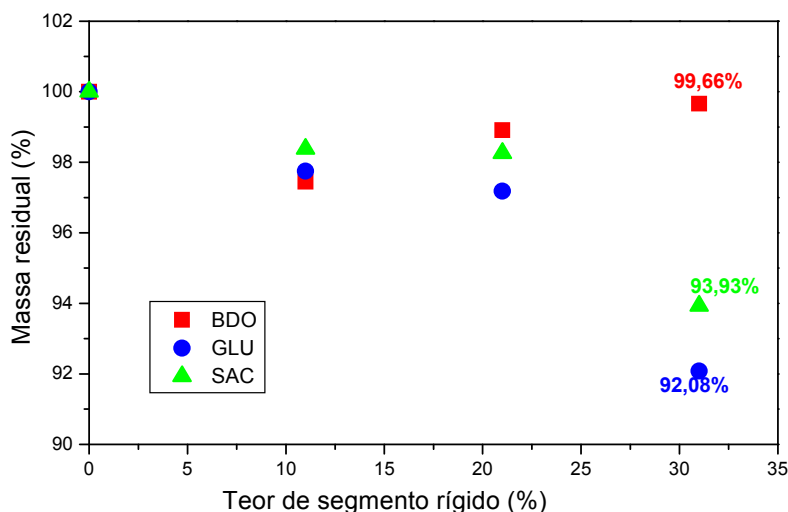


Figura 68 – Massa residual (%) dos poliuretanos posteriormente à biodegradação em fase líquida, após 60 dias de ensaio

Comparando os dois métodos (figuras 65 e 68 e a tabela 11), foi possível verificar, através da inspeção visual, que o crescimento do microrganismo foi diferente nos dois processos de biodegradação. Em fase líquida, as hifas tiveram um aspecto aparentemente mais liso, enquanto que, na sólida, apresentaram um aspecto mais rugoso, indicativo de maior crescimento do fungo (SILVA, 2001; MOKFINSKI; RIBEIRO; BOSCHCO, 2003). No caso da fase líquida, devido à agitação constante, pode-se sugerir que não tenha ocorrido um bom contato entre o micélio fúngico e toda a superfície do poliuretano. Já na fase sólida, o contato do micélio com a amostra foi direto, o que pode ter contribuído para uma ação do microrganismo mais eficiente.

Um problema em relação aos polímeros biodegradáveis é a ausência de métodos padronizados que avaliem a biodegradação desse tipo de material e que sejam reconhecidos nos diversos países e comunidades (ROSA; PANTANO-FILHO, 2003; PANTANO-FILHO; ROSA, 2005; FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). De qualquer forma, um polímero deve degradar no meio em que terá seu destino final

(ROSA; PANTANO-FILHO, 2003), após o descarte que, na maioria das vezes, é o solo. Por esse motivo, a análise de biodegradação no solo, nas condições ambientais e naturais, foi realizada, mas vale a pena ressaltar que nenhum método semelhante foi reportado na literatura.

4.5.2 Biodegradação no Solo

Análise do solo – Análise microbiológica, física e química

Previamente ao ensaio de biodegradação, foi realizada a caracterização do solo, sendo que os resultados encontram-se na tabela 13.

Tabela 13 – Análise feita pelo Departamento de Solo da UFPR, das características microbiológicas, físicas e químicas do solo utilizado para o ensaio de biodegradação

Amostra de solo presente na área de pasto Universidade Federal do Paraná – Campus Agrárias			
	Inicial	Após 6 meses	Após 12 meses
Umidade (%)	64%	35%	15%
Fungos**	8×10^5	6×10^4	1×10^5
Bactérias**	2×10^6	5×10^5	1×10^5
Actinomicetos**	ND	4×10^4	1×10^7
pH CaCl ₂	5,40	5,80	5,40
Al ⁺³ (cmol/dm ³)	0,00	0,00	0,00
H ⁺ + Al ⁺³ (cmol/dm ³)	6,70	4,60	4,60
Ca ⁺² (cmol/dm ³)	16,20	15,10	13,50
Mg ⁺² (cmol/dm ³)	6,40	6,50	5,80
K ⁺¹ (cmol/dm ³)	0,72	0,73	0,63
P (mg/dm ³)	10,8	7,90	6,00
C (g/dm ³)	45,0	42,6	33,5
Ca/Mg	2,50	2,30	2,30
Areia (g/Kg)	147,3	não determinado	não determinado
Silte (g/Kg)	177,8	não determinado	não determinado
Argila (g/Kg)	675,0	600,0	500,0

NOTA: * $U = (W_2 - W_3 / W_3 - W_1) \times 100\%$, sendo: W_1 =peso do recipiente; W_2 =peso do recipiente + solo e W_3 = peso do recipiente + solo seco.

** UFC = média (3 amostras) x diluição x 10 x f, sendo: f = fator de correção (solo úmido/ solo seco).

Com relação aos poliuretanos biodegradados no solo (período de outubro/2005 a outubro/2006), foram verificadas diferenças significativas na perda de massa das amostras. Este teste foi feito em triplicata, para cada amostra, e para a PCL-D pura. A média dos valores da porcentagem da massa residual no período total da análise encontra-se na figura 69 e na tabela 14.

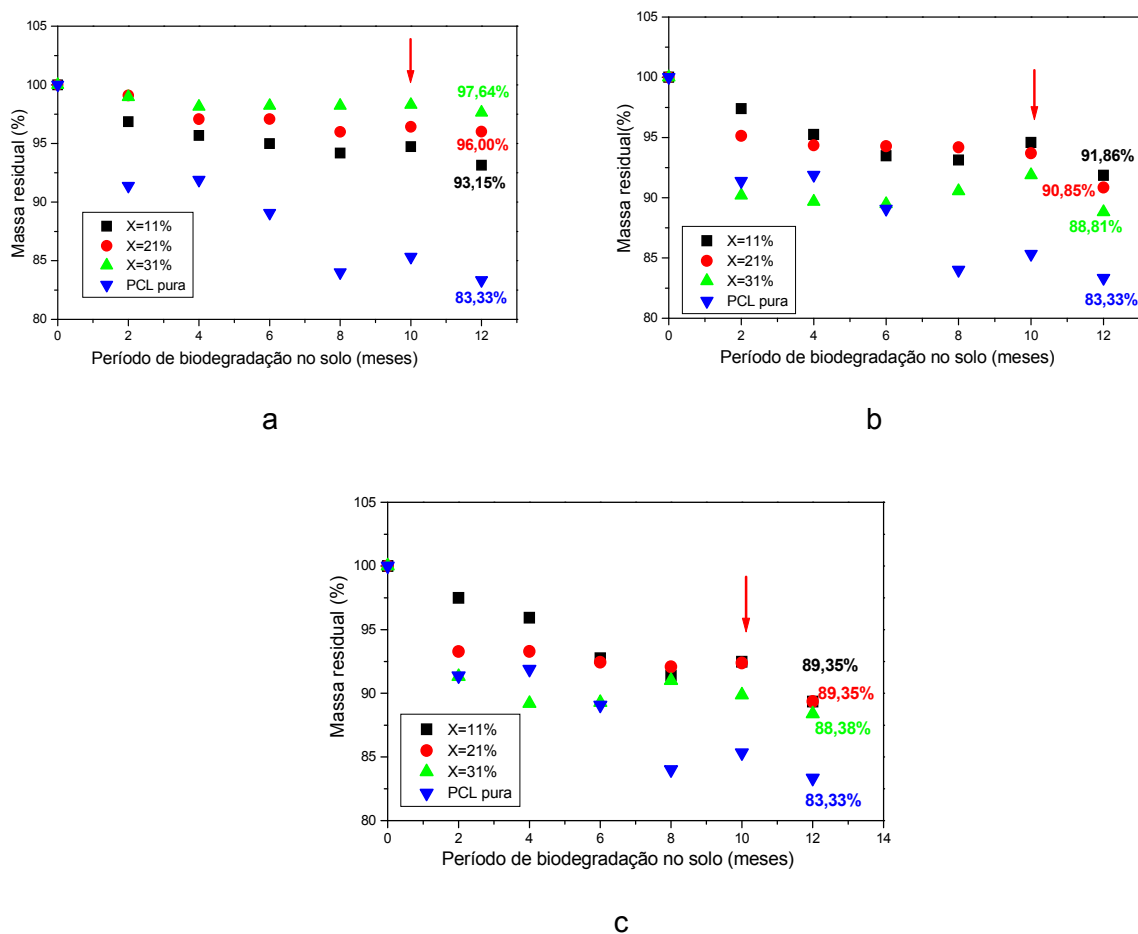


Figura 69 – Massa residual (%) dos poliuretanos após 12 meses de biodegradação no solo
 Nota: (a) Poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose

Tabela 14 – Massa residual dos poliuretanos submetidos à biodegradação no solo por um período de 12 meses

Amostras	X (%)	% de massa residual					
		2 meses	4 meses	6 meses	8 meses	10 meses	12 meses
PU – BDO	11	96,85	95,68	94,98	94,18	94,72	93,15
PU – BDO	21	99,09	97,07	97,08	95,99	96,42	96,0
PU – BDO	31	98,96	98,15	98,22	98,23	98,3	97,64
PU – GLU	11	97,39	95,25	93,48	93,13	94,58	91,86
PU – GLU	21	95,14	94,35	94,28	94,18	93,69	90,85
PU – GLU	31	90,19	89,67	89,48	90,55	91,88	88,81
PU – SAC	11	97,5	95,93	92,75	91,39	92,48	89,35
PU – SAC	21	93,28	93,29	92,44	92,08	92,38	89,35
PU – SAC	31	91,31	89,2	89,28	91	89,86	88,38
PCL pura	-----	91,37	91,89	89,07	84	85,32	83,33

NOTA: PU-BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; PU-GLU - poliuretanos com glicose e PU-SAC - poliuretanos com sacarose.

X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2.

Os resultados de perda de massa, obtidos do ensaio de biodegradação no solo para as amostras de poliuretanos (após 2 meses) foram similares àqueles alcançados nas análises com o fungo *P. sajor-caju*, em fase sólida e líquida (com o aumento do teor de segmento rígido. Nos PUs com extensor de cadeia (BDO), a biodegradabilidade diminuiu, e com os reticuladores (GLU e SAC), aumentou.

O solo é um sistema complexo e dinâmico, repleto de vida e de inúmeras interações biológicas. Mas, para sua sobrevivência e crescimento, os organismos do solo (macro e microrganismos) necessitam de condições nutricionais básicas, que envolvem: oxigênio, água e matéria orgânica, além de sofrerem a influência da temperatura. Sendo assim, quanto mais baixa for a temperatura e menos úmido for o solo, menor será a atividade microbiana (SIQUEIRA; FRANCO, 1993; GESTEL; MERCKX; VLASSAK, 1996; DEVLIEGHER; VERSTRAETE, 1997; DIONÍSIO; KUSDRA; KUSDRA, 2005; FRANCHINI et al., 2006).

Diante desses fatores, foi feita a comparação da perda de massa dos PUs em relação à precipitação acumulada (quantidade de chuva) e à temperatura no período da análise. Nos primeiros meses de biodegradação (de 0 a 5 meses), foi verificada

uma maior perda de massa. Se for observada a precipitação acumulada naquele período, comparando com a média dos últimos dez anos (tabela 15 e figura 70), os valores estão relativamente próximos. No período seguinte, até o final do ensaio (do 6º ao 12º mês), no entanto, a perda de massa foi proporcionalmente mais amena, sendo que no 10º mês, na maioria dos casos, a porcentagem de perda de massa foi muito pequena, não seguindo a tendência dos resultados apresentados nos meses anteriores. Pode-se relacionar essa alteração às interferências dos fatores climáticos, em que se percebe uma variação na intensidade de precipitação acumulada em relação à média dos últimos dez anos.

Tabela 15 – Precipitação acumulada (mm) no período correspondente ao ensaio de biodegradação no solo

Meses	2005			2006									
	Out	Nov	Dez	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out
Corresp. nº do mês	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ppt acum.	168,1	78,4	114,1	114,16	143,6	129,6	17,0	20,0	28,7	37,7	42,5	115,8	41,2
Média 10 anos	136,2	146,8	115,1	168,0	149,3	147,8	77,9	73,1	83,9	95,9	83,1	159,9	136,2

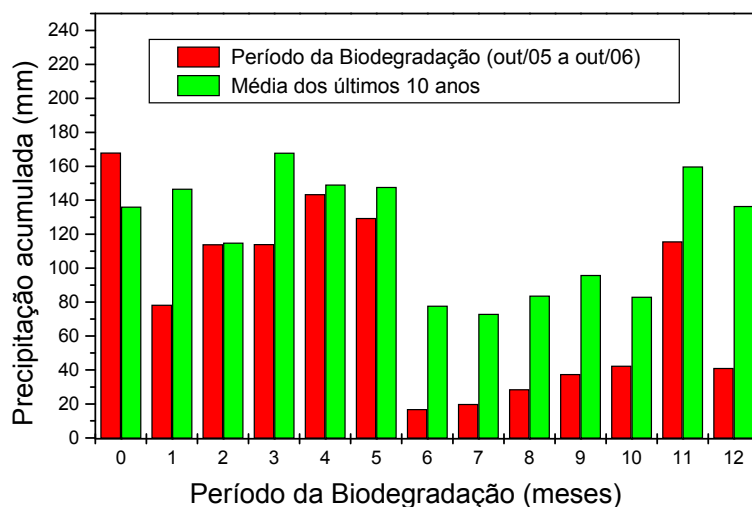


Figura 70 – Dados da precipitação acumulada no período de out./2005 a out./2006
Fonte: SIMEPAR, nov. 2006

Nesse mesmo período, correspondente à menor alteração da perda de massa, também foram registradas, pelo Instituto Tecnológico SIMEPAR (que vem suceder o Sistema Meteorológico do Paraná), as temperaturas mais baixas (figura 71). Esses dois principais fatores (precipitação acumulada e temperatura) fizeram com que diminuísse a atividade microbiana no solo, diminuindo, portanto, a biodegradação dos materiais.

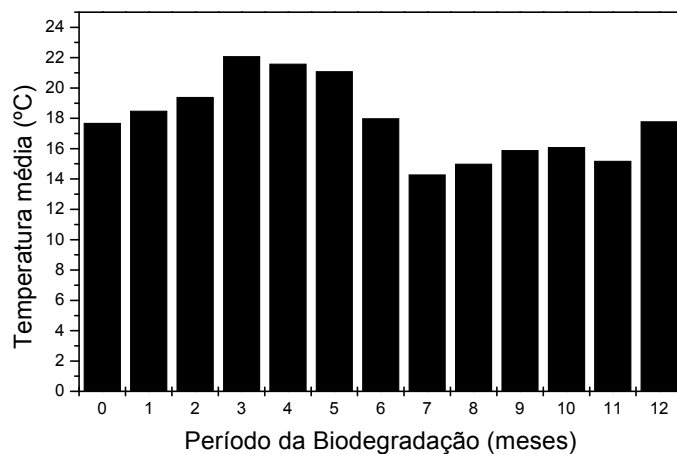


Figura 71 – Temperatura média no período de out./2005 a out./2006
Fonte: SIMEPAR, nov. 2006

Comparando as três séries de poliuretanos entre si, nos métodos de biodegradação (fase sólida e líquida com o fungo e solo) utilizados, as amostras contendo BDO foram as que apresentaram menor perda de massa, devido ao fato de serem polímeros lineares e possuírem suas cadeias mais empacotadas. Com o uso de reticuladores, aqueles com sacarose degradaram mais do que aqueles com glicose. Esses dados podem ser justificados pela presença da ligação glicosídica na sacarose que é mais lábil, além do fato de este reticulador possuir maior volume livre, o que facilita o acesso dos microrganismos aos substratos para suprirem-se de nutrientes. A determinação da massa molar é um parâmetro importante na avaliação da biodegradação, no entanto, essa análise não foi realizada nos poliuretanos pelo

fato de a série linear somente apresentar solubilidade em dimetilformamida (DMF), e a série reticulada não ser solúvel.

4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DA PERDA DE MASSA

Na análise de variância (ANOVA) de fator único, são importantes as médias e as variâncias das amostras, bem como a média global (média de todos os dados). Além disso, obtêm-se quantidades que são estimativas das variações entre grupos e dentro dos grupos (MQG), correlacionando com o valor da variância das médias (MQR). Para completar o teste, foi feita uma comparação do valor do F calculado com o valor do F crítico. Uma prática comum consiste em resumir os resultados do teste de ANOVA em uma tabela como a apresentada para a amostra de poliuretano com $X= 31\%$ contendo sacarose (biodegradado no solo por 12 meses), por exemplo. Neste caso, foi constatado que o valor da variância dentro dos grupos ($SQG = 17,9434$) é menor que o valor da variância das médias ($SQR = 268,5431$), indicando que existe uma diferença significativa entre os grupos avaliados. Além disso, o valor do F calculado ($34,92095$) é maior do que o F tabelado ($2,847727$), com $p = 1,22 \times 10^{-7}$, comprovando que há diferença, ao nível de significância de 5%, entre as perdas de massa obtidas em cada intervalo de 2 meses de análise (tabela 16).

Tabela 16 – Valores obtidos através do teste de análise de variância (ANOVA) de fator único

Anova: fator único						
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância		
Coluna 1	3	0	0	0		
Coluna 2	3	23,79	7,93	2,1297		
Coluna 3	3	32,01	10,67	1,0507		
Coluna 4	3	30,42	10,14	1,8099		
Coluna 5	3	26,38	8,793333	0,045633		
Coluna 6	3	32,15	10,71667	1,070533		
Coluna 7	3	31,93	10,64333	2,865233		
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	valor-P	F crítico
Entre grupos (QR)	268,5431	6	44,75718	34,92095	1,22E-07	2,847727
Dentro dos grupos (QG)	17,9434	14	1,281671			
Total	286,4865	20				

Os demais resultados dos poliuretanos biodegradados no solo encontram-se na tabela 17.

Tabela 17 – Teste de ANOVA para perda de massa na biodegradação no solo durante 12 meses

Amostras	X(%)	SQG	SQR	F calculado	Fcrítico	valor-P
PU – BDO	11	15,70	77,43	11,50	2,85	0,000102
PU – BDO	21	3,40	33,06	22,69	2,85	1,86x10 ⁻⁶
PU – BDO	31	1,23	9,30	17,64	2,85	8,6x10 ⁻⁶
PU – GLU	11	38,01	273,39	16,78	2,85	1,2x10 ⁻⁵
PU – GLU	21	13,35	99,81	17,44	2,85	9,2x10 ⁻⁶
PU – GLU	31	16,72	231,22	32,25	2,85	2,0x10 ⁻³
PU – SAC	11	59,81	172,77	6,74	2,85	1,6x10 ⁻³
PU – SAC	21	15,26	154,79	23,66	2,85	1,4x10 ⁻⁶
PU – SAC	31	17,94	268,54	34,92	2,85	1,2x10 ⁻⁷

NOTA: PU-BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; PU-GLU - poliuretanos com glicose e PU-SAC - poliuretanos com sacarose.

X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2.

Para as amostras biodegradadas com o fungo (em fase sólida ou líquida), o mesmo tratamento estatístico foi realizado, mas a diferença entre SQG e SQR não foi tão significativa, por exemplo, SQR 2,28 e SQG 0,02; $\Delta = 2,26$ (poliuretano com

sacarose X=11%), quanto à diferença observada no método de biodegradação no solo (SQR 172,77 e SQG 59, 81; $\Delta = 112,96$).

Sendo assim, a avaliação estatística da perda de massa das amostras, aplicando a análise de variância (ANOVA), revelou que existe uma diferença significativa entre os grupos avaliados (nível de significância de 5%), ou seja, na perda de massa das amostras ao longo do período de biodegradação de 60 dias, utilizando o fungo ou após um ano no solo. Embora uma diferença maior entre os valores tenha sido verificada para as amostras retiradas do solo e ainda, para aquelas lineares com menor teor de segmento rígido e para as reticuladas com maior teor de segmento rígido.

4.7 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS POLIURETANOS APÓS OS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

4.7.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nos espectros obtidos por espectroscopia na região do infravermelho para as amostras de PUs, biodegradadas pelo fungo em fase sólida (figuras 72 a 74), em fase líquida (Anexo 3) e no solo (figura 75 e Anexo 4), foi verificada, novamente, a presença das bandas características dos poliuretanos, em 3300cm^{-1} e em 1530cm^{-1} , características de $\nu(\text{NH})$; em 2900cm^{-1} relativa ao $\nu(\text{CH})$ e, em 1750cm^{-1} de $\nu(\text{C=O})$, revelando que, mesmo após a biodegradação, os grupamentos são mantidos.

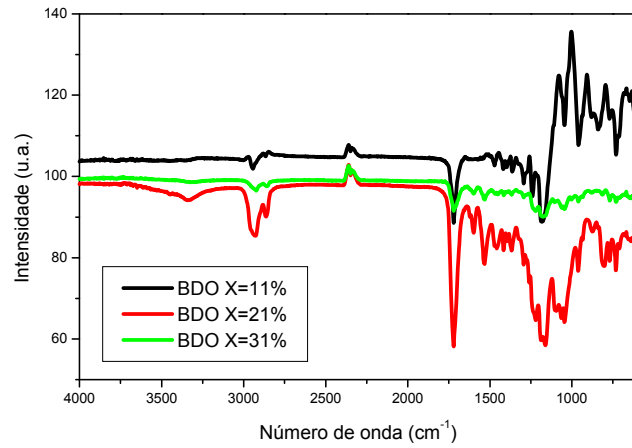


Figura 72 – Espectro na região do infravermelho do poliuretanos com 1,4-butanodiol, após a biodegradação pelo fungo *Pleurotus sajor-caju* (fase sólida)

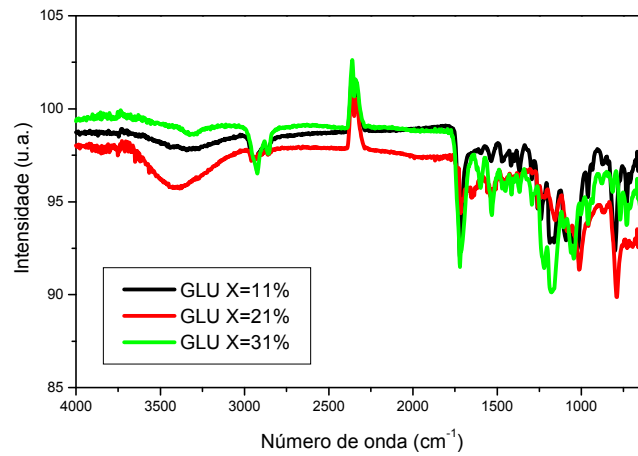


Figura 73 – Espectro na região do infravermelho do poliuretano com glicose, após a biodegradação pelo fungo *Pleurotus sajor-caju* (fase sólida)

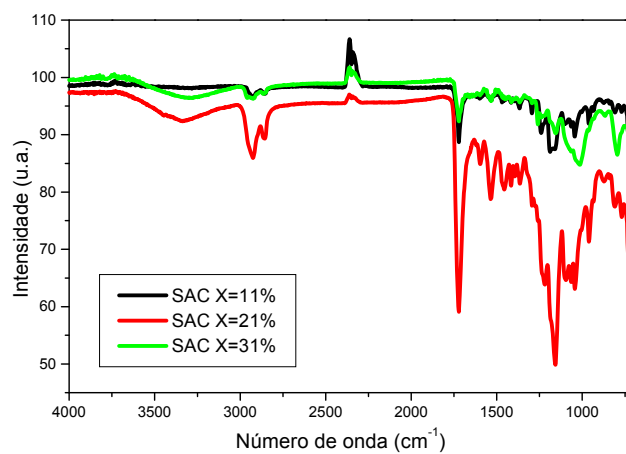
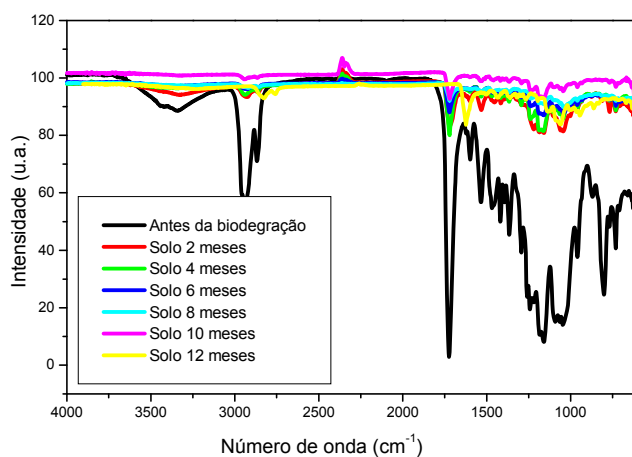
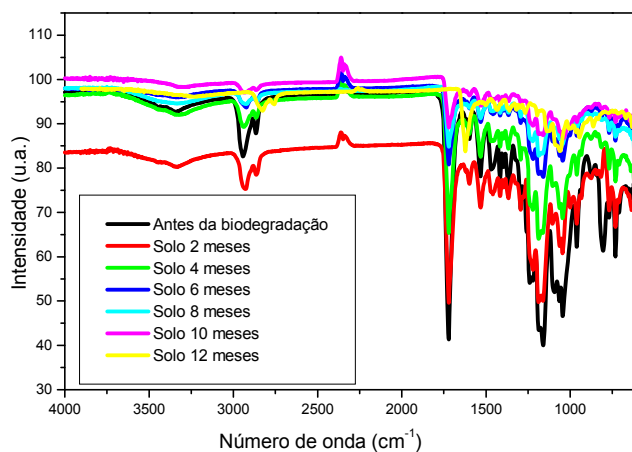


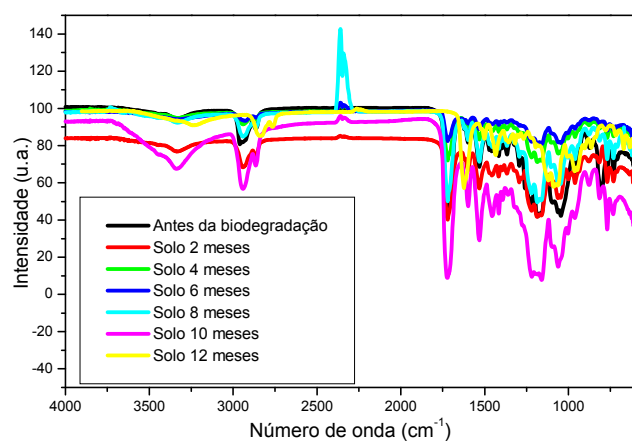
Figura 74 – Espectro na região do infravermelho do poliuretano com sacarose, após a biodegradação pelo fungo *Pleurotus sajor-caju* (fase sólida)



a



b



c

Figura 75 – Espectros de infravermelho dos poliuretanos com 1,4-butanodiol, após a biodegradação no solo por um ano

A partir dos dados dos espectros, foi construída uma matriz de dados de dimensão 1739 X 63, que corresponde aos 63 espectros das amostras de poliuretanos antes e após a biodegradação no solo, durante o período de um ano. A Tabela 18 mostra a identificação de todos os poliuretanos e os respectivos meses de biodegradação, na análise de componentes principais (PCA). Por exemplo, para os poliuretanos com butanodiol X=11%, a numeração de 1 – 7 corresponde aos espectros na região do infravermelho do tempo de ensaio de 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 meses, respectivamente.

Tabela 18 – Parâmetros utilizados na análise de componentes principais, numeração dos espectros na região do infravermelho das amostras de poliuretanos biodegradadas no solo por um período de um ano

Parâmetros (Variáveis)	Abreviatura	Valor na PCA
PU (1,4-Butanodiol X=11%)	BDO X=11%	1 – 7
PU (1,4-Butanodiol X=21%)	BDO X=21%	8 – 14
PU (1,4-Butanodiol X=31%)	BDO X=31%	15 – 22
<hr/>		
PU (Glicose X=11%)	GLU X=11%	22 – 28
PU (Glicose X=21%)	GLU X=21%	29 – 35
PU (Glicose X=31%)	GLU X=31%	36 – 42
<hr/>		
PU (Sacarose X=11%)	SAC X=11%	43 – 49
PU (Sacarose X=21%)	SAC X=21%	50 – 56
PU (Sacarose X=31%)	SAC X=31%	57 – 63

NOTA: *Dados retirados das amostras após a biodegradação no solo. Tempo do ensaio: 0, 2, 4, 6, 8, 10 e 12 meses.

X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2.

Para a realização da PCA, os dados originais pré-processados foram utilizados para gerar o modelo de regressão multivariada. Por definição, a primeira componente principal (CP) resulta da melhor combinação linear possível, sendo responsável pela maior variância explicada. Pelo princípio de ortogonalidade, a

segunda CP se apresenta complementar, representando a variância não explicada pela primeira CP, e assim, sucessivamente para as componentes restantes. Em geral, podem ser calculadas tantas componentes principais (CP) quantas sejam as variáveis originais. Entretanto, se o número de novas componentes for reduzido, a interpretação dos dados é favorecida.

Tabela 19 – Variância capturada, em termos percentuais, para cada componente principal durante a análise multivariada

Número da Componente Principal (CP)	Autovalores para a matriz Cov	Variância capturada por cada CP (%)	Variância total (%)
1	$1,53 \times 10^7$	99,88	99,88
2	$8,52 \times 10^3$	0,06	99,93
3	$4,38 \times 10^3$	0,03	99,96
4	$1,30 \times 10^3$	0,01	99,97
5	$8,25 \times 10^2$	0,01	99,98
6	$7,05 \times 10^2$	0,00	99,98
7	$5,05 \times 10^2$	0,00	99,99
8	$4,26 \times 10^2$	0,00	99,99
9	$3,99 \times 10^2$	0,00	99,99
10	$3,20 \times 10^2$	0,00	99,99
11	$2,37 \times 10^2$	0,00	99,99
12	$1,54 \times 10^2$	0,00	100,00
13	$1,06 \times 10^2$	0,00	100,00
14	$1,03 \times 10^2$	0,00	100,00
15	$7,42 \times 10^1$	0,00	100,00
16	$6,61 \times 10^1$	0,00	100,00
17	$5,01 \times 10^1$	0,00	100,00
18	$4,40 \times 10^1$	0,00	100,00
19	$3,73 \times 10^1$	0,00	100,00
20	$3,18 \times 10^1$	0,00	100,00

A tabela 19 mostra os autovalores, ou seja, a porcentagem de variância obtida para cada uma das componentes principais fornecidas e a variância total capturada pela análise de componentes principais (PCA).

Como pode ser observado, a primeira componente principal (CP) explica 99,88% da variância total dos dados, mas não separa nenhum conjunto de amostras. As cinco primeiras componentes principais foram responsáveis pela

captura das pequenas diferenças detectadas, mas a avaliação dos resultados obtidos foi feita com base nas três primeiras CP's apenas.

Para avaliar a correlação entre os parâmetros com as três primeiras componentes principais, a figura 76, apresenta os “loadings” em função dos valores dos números de onda.

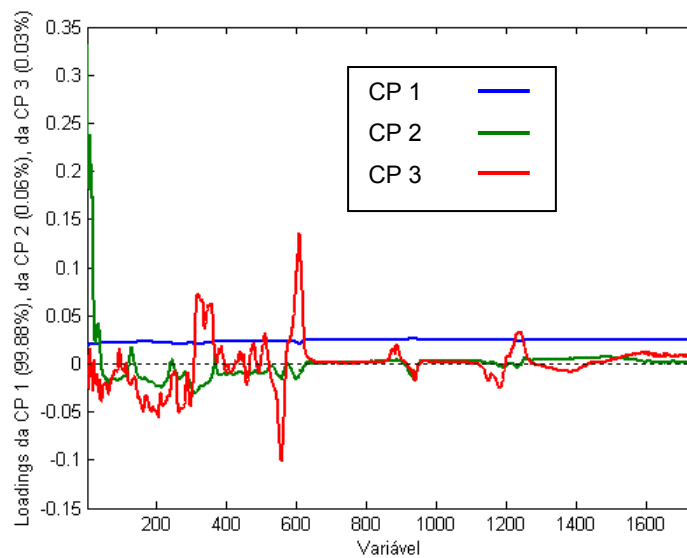


Figura 76 – “Loadings” das componentes principais

Os gráficos de escores para as três componentes principais (CP) duas a duas, CP 1 e CP 2, CP1 e CP 3 e ainda, para a CP 2 e CP 3 são mostrados na figuras 77 e 78. As componentes principais não têm um significado físico (ou químico) por si mesmas, pois foram construídas por critérios puramente matemáticos. Contudo, é possível interpretar o seu significado, em cada caso.

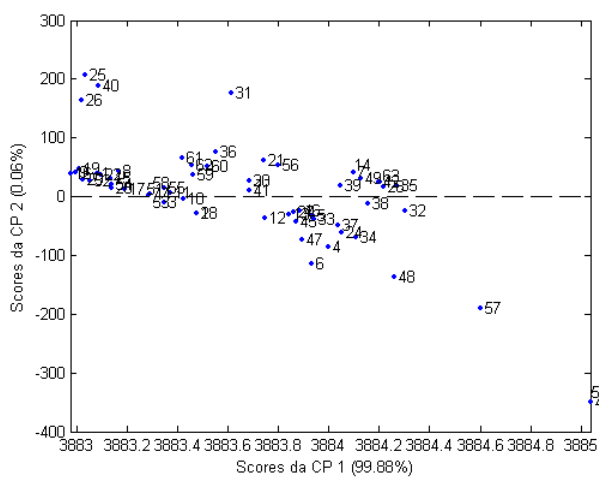


Figura 77 – Gráficos de escores para as componentes principais 1 e 2, geradas através da análise multivariada dos dados

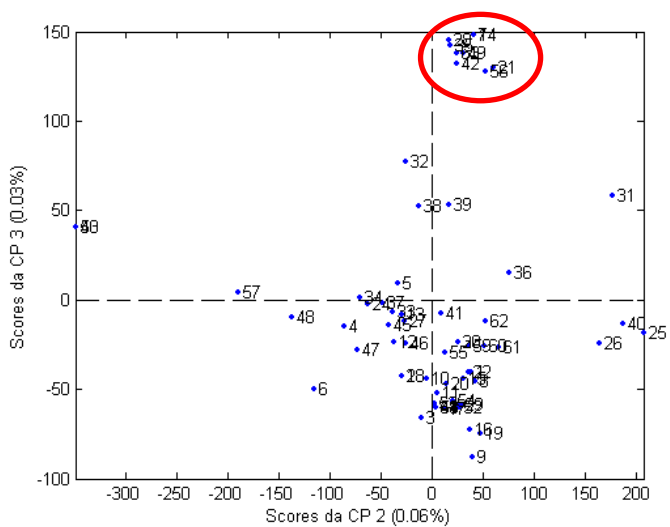
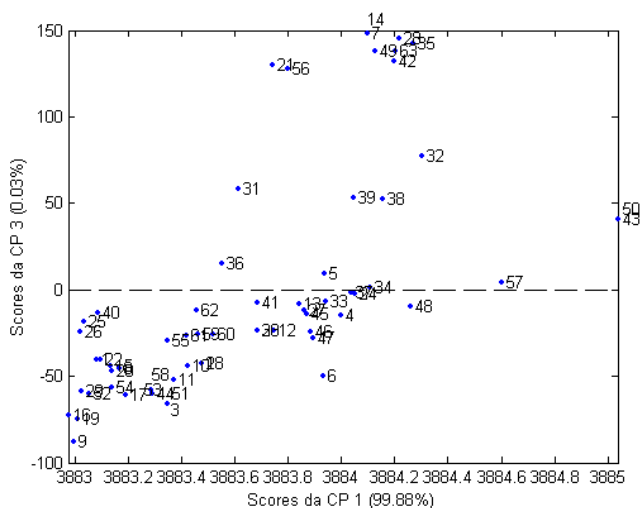


Figura 78 – Gráficos de escores para as componentes principais 1 e 2; 1 e 3; 2 e 3, geradas através da análise multivariada dos dados

Como a PCA é uma ferramenta que auxilia na interpretação dos dados, somente é possível tecer considerações a respeito das pequenas alterações das bandas, nos espectros obtidos na região do infravermelho, pela distribuição espacial das amostras, correlacionando a diferença estrutural dos poliuretanos antes e depois da biodegradação. Além disso, há ainda, que se ter o conhecimento prévio da perda de massa dos mesmos após a biodegradação.

Através da ampliação de cada um dos quadrantes do gráfico de scores CP 3 X CP 2, foi possível verificar as diferenças existentes entre os espectros obtidos antes da análise de biodegradação com os obtidos após um ano no solo. O grupo que mais se destacou e se diferenciou foi aquele referente aos poliuretanos com 12 meses de biodegradação (figura 79), justamente as amostras que mais perderam massa (tabela 20).

Tabela 20 – Comparação da numeração dos espectros na região do infravermelho com os parâmetros da análise das componentes principais

Parâmetros (Variáveis)	Abreviatura	Valor na PCA
PU (1,4-Butanodiol X=11%)	BDO X=11%	7
PU (1,4-Butanodiol X=21%)	BDO X=21%	14
PU (1,4-Butanodiol X=31%)	BDO X=31%	22
PU (Glicose X=11%)	GLU X=11%	28
PU (Glicose X=21%)	GLU X=21%	35
PU (Glicose X=31%)	GLU X=31%	42
PU (Sacarose X=11%)	SAC X=11%	49
PU (Sacarose X=21%)	SAC X=21%	56
PU (Sacarose X=31%)	SAC X=31%	63

NOTA: *Dados retirados das amostras após a biodegradação no solo. Tempo do ensaio: 12 meses.
X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2.

Correlacionando as diferenças dos grupos na separação das CP 2 e CP 3 com os números de onda, podem ser destacados os sinais em torno de: 1780cm^{-1} de $\nu(\text{C}=\text{O})$, em 1435cm^{-1} do $\nu(\text{OH})$; em 1200cm^{-1} e 1108cm^{-1} do $\nu(\text{COC})$ e 868cm^{-1} da $\delta(\text{OH})$ fora do plano.

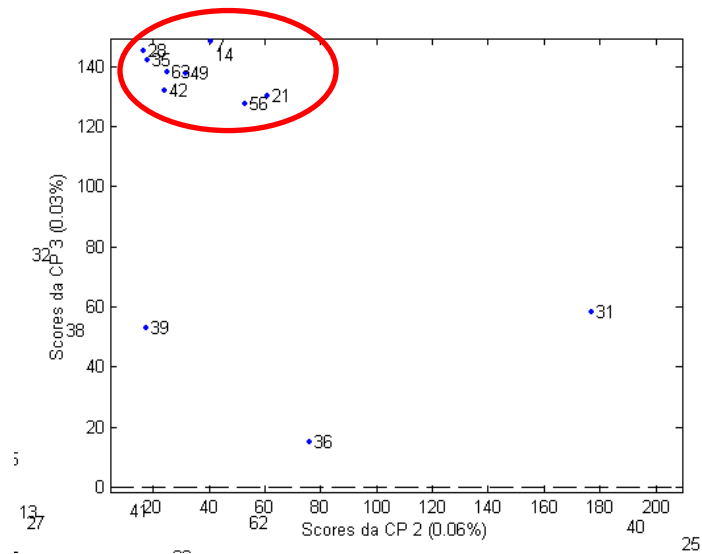


Figura 79 – Ampliação do quadrante superior direito dos gráficos de escores para as componentes principais 2 e 3

As ampliações dos espectros nas regiões apresentadas acima, para a amostra de poliuretano com sacarose ($X=31\%$) como, por exemplo, são mostradas na figura 80. Os dados sugerem que as alterações mais significativas foram nos grupos éster. Uma proposta do mecanismo de hidrólise, em meio ácido, da fração éster que compõe o PU utilizado, é apresentada na figura 81.

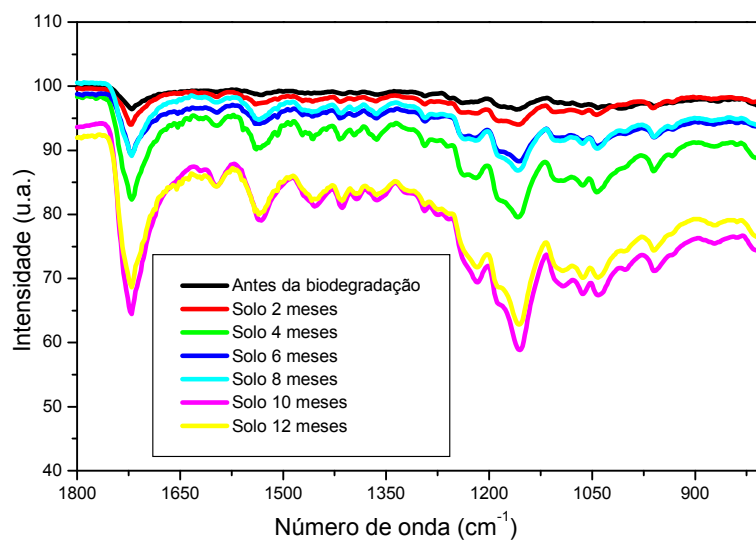


Figura 80 – Ampliação dos espectros da região do infravermelho do poliuretano com sacarose e teor de segmento rígido de 31%

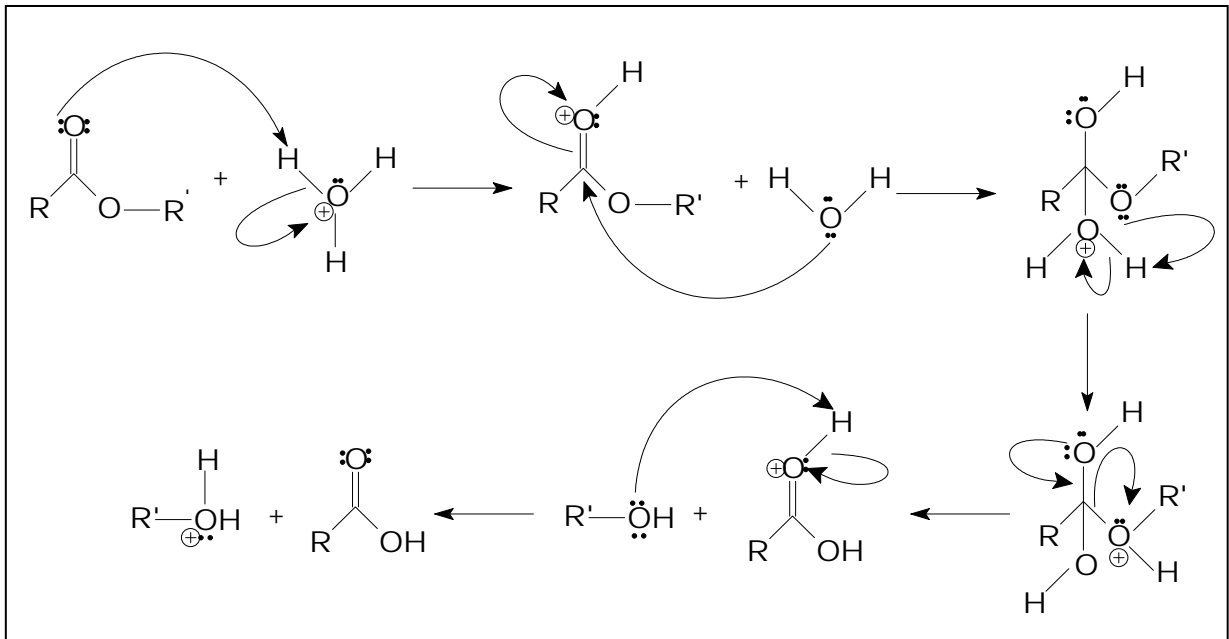


Figura 81 – Ilustração da possível reação de hidrólise da ligação éster presente nos poliuretanos e na poli(ϵ -caprolactona) diol

O mesmo procedimento foi adotado para os ensaios de biodegradação com o fungo, porém não foi verificada a separação de nenhum grupo, fato que revela que não existem diferenças significativas entre os espectros obtidos antes e após a análise.

A aplicação das ferramentas quimiométricas, principalmente a análise dos componentes principais (PCA) aos espectros no infravermelho, permitiu uma melhor identificação das diferenças espectrais entre as amostras antes e após a biodegradação. O ganho advindo da utilização da análise de componentes principais está no aproveitamento integral de todas as informações espectrais estatisticamente significativas.

4.8 ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO e MORFOLÓGICO APÓS OS ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

4.8.1 Análise Termodinâmico-Mecânica (DMA)

As curvas de E' , E'' e $\tan \delta$, para os poliuretanos com sacarose biodegradados no solo por 10 meses, obtidas através do DMA, são mostradas na figura 82 e no Anexo 5. Os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) foram obtidos através do módulo de perda (E'').

De maneira geral, com o aumento do teor de ALC, ocorreu novamente uma variação nos valores de T_g para todas as amostras com sacarose. Correlacionando os valores de T_g (referente ao pico do módulo de perda (E'')) antes e após a biodegradação, pôde ser observado um aumento no valor da T_g para o poliuretano com sacarose $X=11\%$ (de -44°C para -42°C) e uma diminuição para o PU com $X=31\%$ (de -35°C para -38°C) (figura 83). Esta variação pode ser justificada pelo fato de, com menor teor de X , as interações secundárias passam a ser mais fortes, após a biodegradação, já que a parte que degrada, preferencialmente, é o segmento flexível (PCL-D). Por outro lado, para maiores teores de X , pode ocorrer a biodegradação da porção cristalina na seqüência da degradação da fase amorfa. Essas frações degradadas podem corresponder à cisão de algumas ligações cruzadas, com uma conseqüente diminuição no valor da T_g .

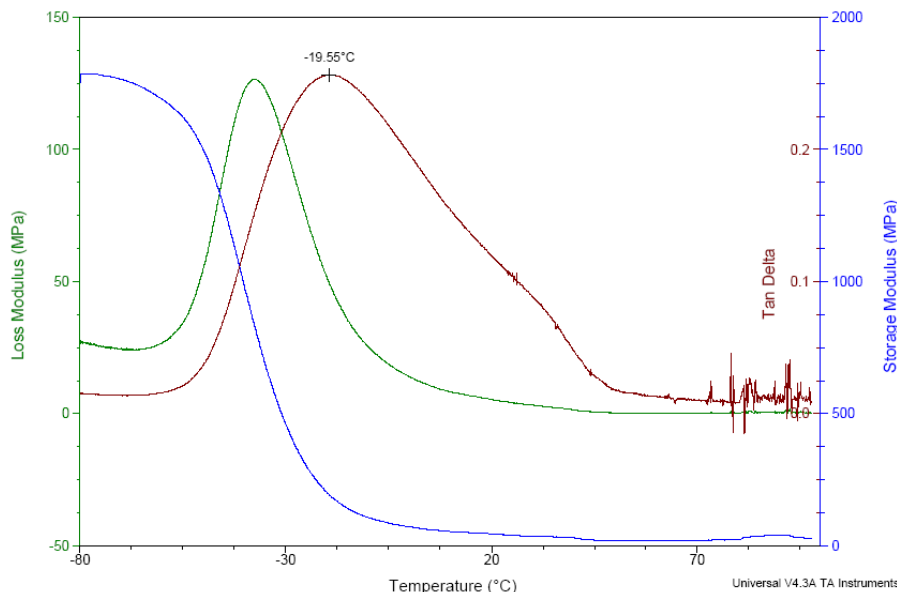


Figura 82 – Curvas de análise termodinâmico-mecânica, obtidas para os poliuretanos com sacarose X=31%, biodegradados no solo por 10 meses

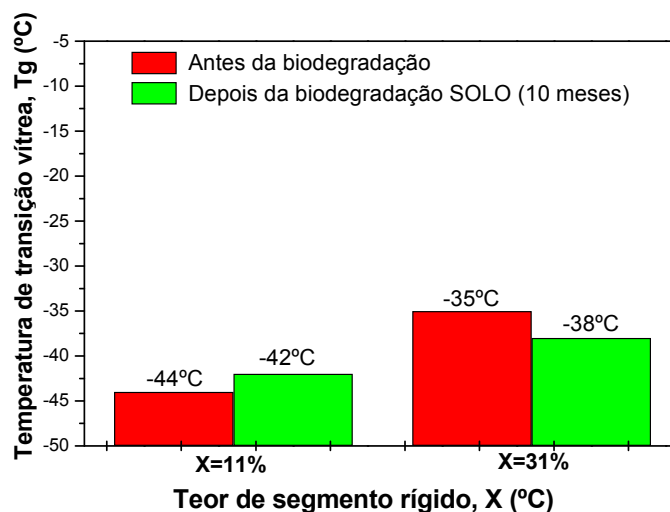


Figura 83 – Valores da temperatura de transição vítrea por análise termodinâmico-mecânica, obtidos para os poliuretanos com sacarose X=31%, antes e após a biodegradação no solo por 10 meses

Com relação aos módulos E' e E'' , como nos PUs antes da biodegradação, não há diferença nos estados vítreos, com o aumento do teor de segmento rígido (X). Mesmo após a biodegradação dos materiais, a presença das ligações cruzadas dificulta a mobilização das cadeias.

4.8.2 Análise Termogravimetria (TGA)

Após as análises de biodegradação dos poliuretanos com o fungo em fase sólida, líquida e no solo (também para a PCL-D), foi verificado que o comportamento térmico das amostras basicamente não sofreu alteração significativa, ou seja, continuaram mostrando apenas um estágio de perda de massa (figuras 84 a 87), dentro da mesma faixa de temperatura.

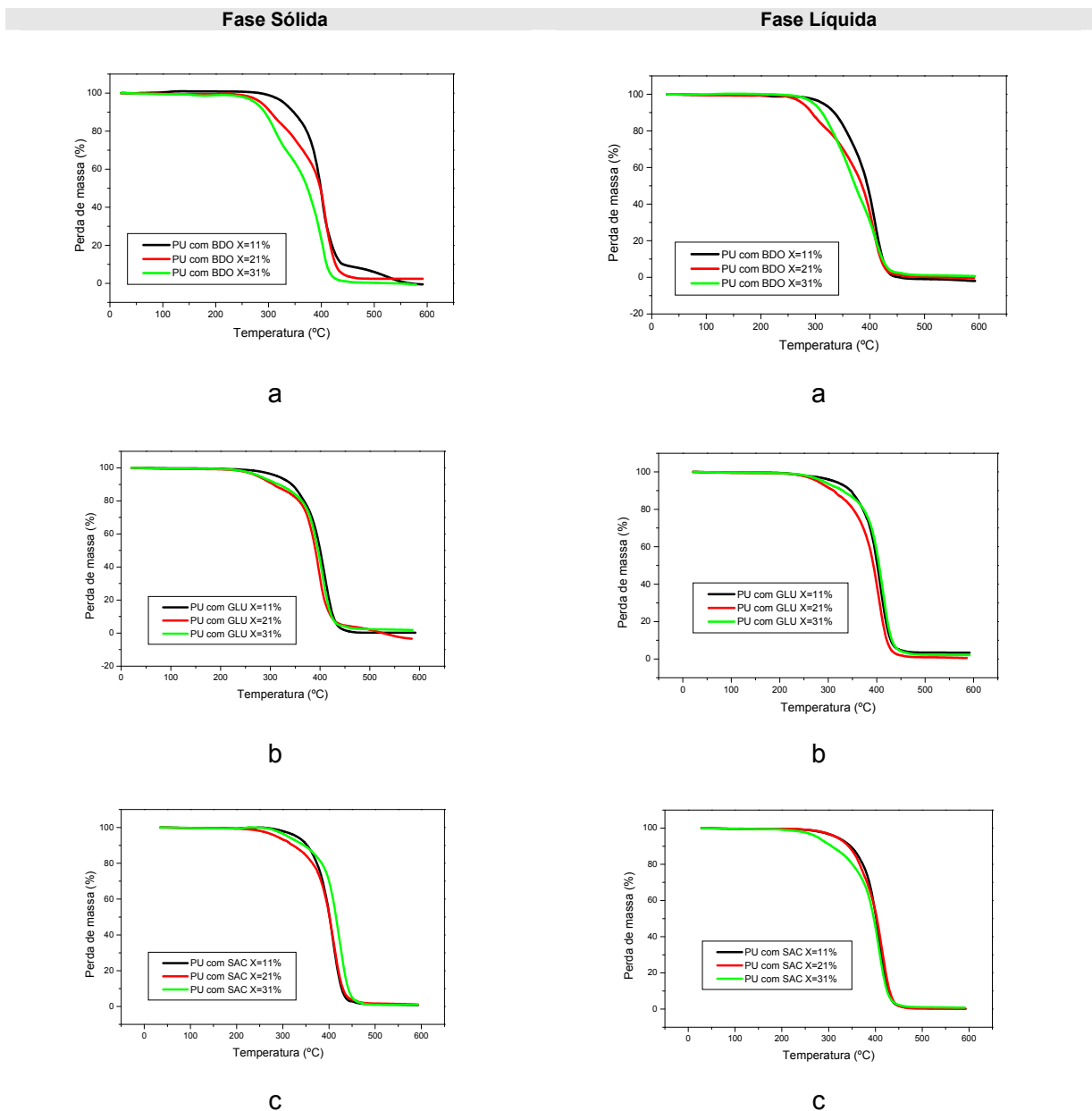
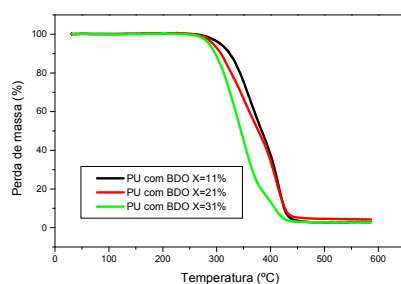
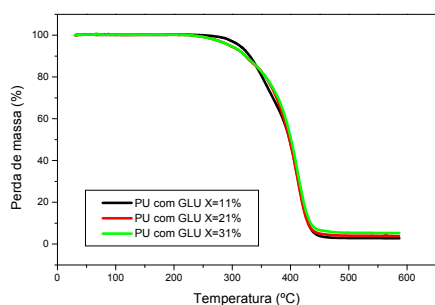


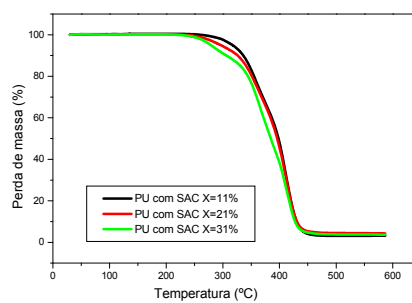
Figura 84 – Curvas de análise termogravimétrica dos poliuretanos após a biodegradação com o fungo *Pleurotus sajor-caju* em fase sólida e líquida
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose; (c) poliuretanos com sacarose.



a



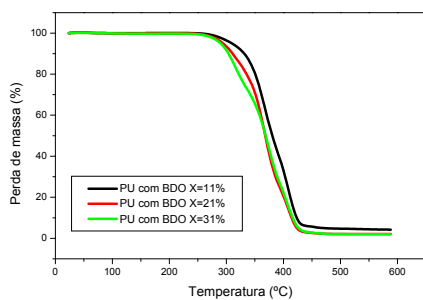
b



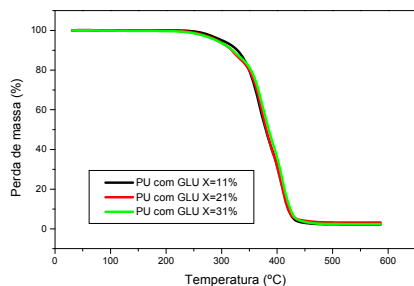
c

Figura 85 – Curvas de análise termogravimétrica dos poliuretanos após a biodegradação no solo por 2 meses

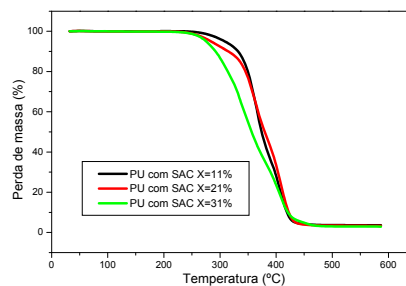
Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose; (c) poliuretanos com sacarose.



a



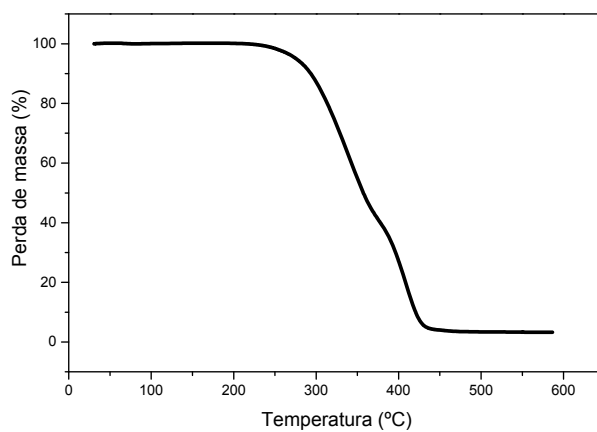
b



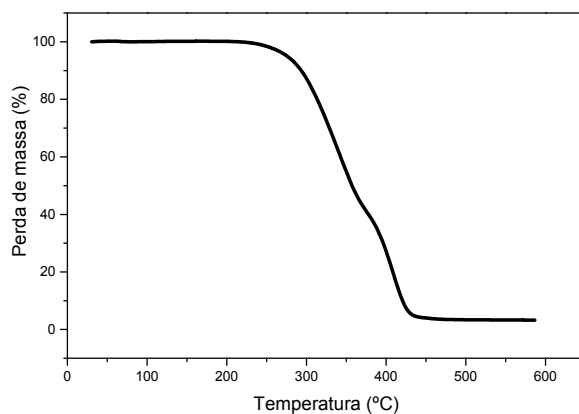
c

Figura 86 – Curvas de análise termogravimétrica dos poliuretanos após a biodegradação no solo por 12 meses

Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose; (c) poliuretanos com sacarose.



a



b

Figura 87 – Curvas de análise termogravimétrica da poli(ϵ -caprolatona)diol após a biodegradação
Nota: (a) Após 2 meses de biodegradação e (b) Após 12 meses de biodegradação.

Após a biodegradação, os valores de T_{onset} e de perda de massa máxima (T_{max}), também foram determinados a partir das curvas de TGA e os dados são apresentados nas tabelas 21 a 23.

Tabela 21 – Valores das temperaturas *onset* e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolatona) diol pura e dos poliuretanos depois das análises de biodegradação

Depois da biodegradação - Fase Sólida			Depois da biodegradação - Fase Líquida		
Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máximo} (°C)	Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máximo} (°C)
BDO X=11%	305	382	BDO X=11%	288	394
BDO X=21%	274	289 e 394	BDO X=21%	269	275 e 384
BDO X=31%	276	298 e 377	BDO X=31%	293	346 e 388
GLU X=11%	303	398	GLU X=11%	286	393
GLU X=21%	267	386	GLU X=21%	266	392
GLU X=31%	256	391	GLU X=11%	269	401
SAC X=11%	301	381	SAC X=11%	296	394
SAC X=21%	269	384	SAC X=21%	303	396
SAC X=31%	272	394	SAC X=21%	276	389

NOTA: X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

Tabela 22 – Valores das temperaturas *onset* e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolatona) diol pura e dos poliuretanos depois das análises de biodegradação no solo por 2 meses

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máximo} (°C)	Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máximo} (°C)
BDO X=11%	295	340 e 394	GLU X=11%	302	399
BDO X=21%	281	334 e 395	GLU X=21%	268	394
BDO X=31%	285	332 e 390	GLU X=31%	264	396
SAC X=11%	288	394	PCL pura	305	392
SAC X=21%	264	393			
SAC X=31%	255	397			
SAC X=31%	248	332 e 389			

NOTA: X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

Tabela 23 – Valores das temperaturas *onset* e máxima de perda de massa da poli(ϵ -caprolatona) diol pura e dos poliuretanos depois das análises de biodegradação no solo por 12 meses

Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máximo} (°C)	Amostras	T _{onset} (°C)	T _{máximo} (°C)
BDO X=11%	293	350 e 390	GLU X=11%	273	352 e 392
BDO X=21%	276	349 e 393	GLU X=21%	265	356 e 390
BDO X=31%	263	356 e 392	GLU X=31%	252	356 e 393
SAC X=11%	294	365 e 405	PCL pura	264	324 e 393
SAC X=21%	250	344 e 390			
SAC X=31%	248	332 e 389			

NOTA: X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

Analisando os termogramas obtidos, foi observada apenas uma faixa de decomposição térmica para os PUs reticulados biodegradados pelo fungo e no solo por 2 meses e duas faixas para a série linear (com BDO), na mesma faixa de

temperatura de antes da biodegradação. A perda de massa foi praticamente constante, independente do teor de segmento rígido. Para as amostras biodegradadas no solo por 12 meses, duas faixas de decomposição térmica foram verificadas, sendo que este fato pode ser justificado pela maior biodegradação desses materiais, gerando, possivelmente, cadeias de menor massa molar, com uma temperatura de degradação diferente. De forma geral, os valores da segunda faixa de decomposição foram próximos ao da PCL-D, podendo ser atribuída à perda de massa da mesma, que é o componente em maior proporção mássica.

A temperatura *onset* de perda de massa, porém, sofreu alteração para valores inferiores. Este efeito foi mais pronunciado para a série com sacarose, sugerindo a degradação térmica mais efetiva dos polímeros com esta composição.

4.8.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O comportamento térmico dos PUs após a biodegradação, no que diz respeito às temperaturas de fusão cristalina (T_m), sofreu alteração, (tabelas 24 a 26) sugerindo que a degradação pode estar ocorrendo de modo a alterar os padrões de cristalinidade dos polímeros, já que a T_m refere-se à porção cristalina (figura 88). O uso da difração de raios-X pode auxiliar nesta investigação para melhor avaliação dos resultados, o que será abordado na seqüência.

Tabela 24 – Temperatura de fusão cristalina (T_m), após a biodegradação com o fungo *Pleurotus sajor-caju* em fase sólida e líquida (60 dias)

Fase sólida								
PUs/EXT	X(%)	T_m (°C)	PUs/ALC	X(%)	T_m (°C)	PUs/ALC	X(%)	T_m (°C)
BDO	11	51	GLU	11	45 / 50	SAC	11	34 / 48
BDO	21	50	GLU	21	42 / 50	SAC	21	46
BDO	31	50	GLU	31	43 / 50	SAC	31	48
Fase líquida								
PUs/EXT	X(%)	T_m (°C)	PUs/ALC	X(%)	T_m (°C)	PUs/ALC	X(%)	T_m (°C)
BDO	11	44	GLU	11	44	SAC	11	44
BDO	21	40	GLU	21	46	SAC	21	44
BDO	31	45	GLU	31	46	SAC	31	46

NOTA: X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

Tabela 25 – Temperatura de fusão cristalina (T_m), após 2 meses de biodegradação no solo

PUs/EXT	X(%)	T_m (°C)	PUs/ALC	X(%)	T_m (°C)	PUs/ALC	X(%)	T_m (°C)
BDO	11	46,3	GLU	11	47,3	SAC	11	51,3
BDO	21	46,1	GLU	21	48,1	SAC	21	44,4
BDO	31	47,3	GLU	31	47,9	SAC	31	54,5
PCL-D	57,6 e 49,2							

NOTA: X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

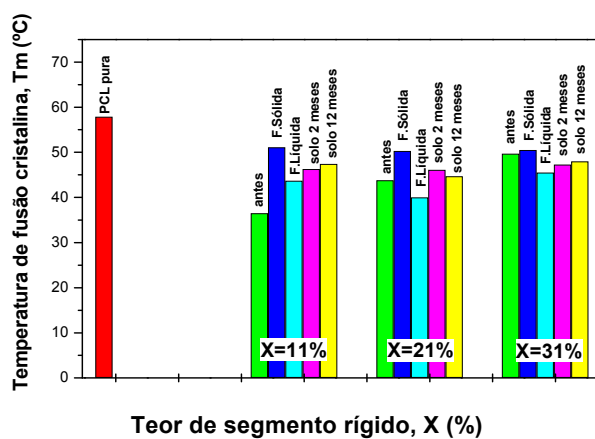
BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose; PCL-D poli(ϵ -caprolatona)diol pura.

Tabela 26 – Temperatura de fusão cristalina (T_m), após 12 meses de biodegradação no solo

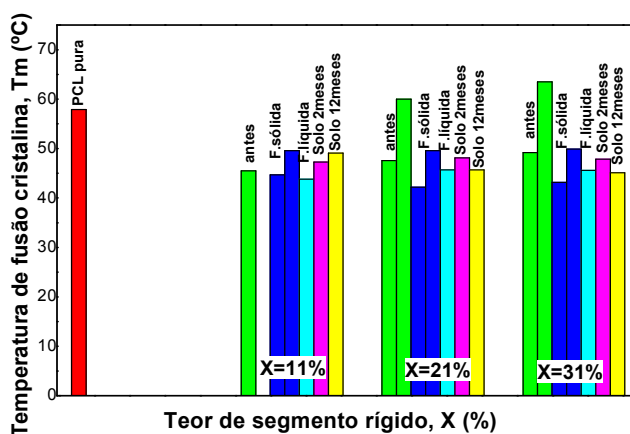
PUs/EXT	X(%)	T_m (°C)	PUs/ALC	X(%)	T_m (°C)	PUs/ALC	X(%)	T_m (°C)
BDO	11	47	GLU	11	49	SAC	11	47
BDO	21	45	GLU	21	46	SAC	21	46
BDO	31	48	GLU	31	45	SAC	31	45
PCL-D	60,7 e 48,7							

NOTA: X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

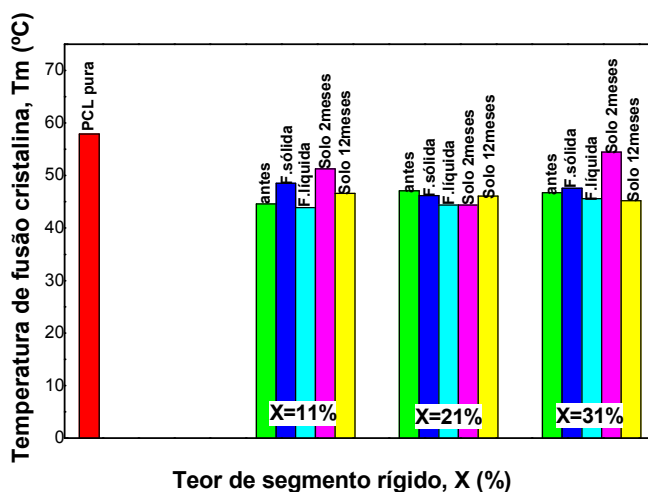
BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose; PCL-D poli(ϵ -caprolatona)diol pura.



a



b



c

Figura 88 – Temperatura de fusão cristalina (T_m) dos poliuretanos, comparação antes e após a biodegradação com o fungo *Pleurotus sajor-caju* e no solo
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose; (c) poliuretanos com sacarose.

Na figura 89 são apresentados os termogramas obtidos para a PCL-D pura, após a biodegradação no solo por 2 meses e, na figura 90, a curva de fusão e de cristalização da amostra de poliuretano com 1,4-butanodiol (X=11%), após a biodegradação no solo por 2 meses. Os termogramas para os poliuretanos com 1,4-butanodiol (X=21 e 31%), glicose e sacarose encontram-se no Anexo 6.

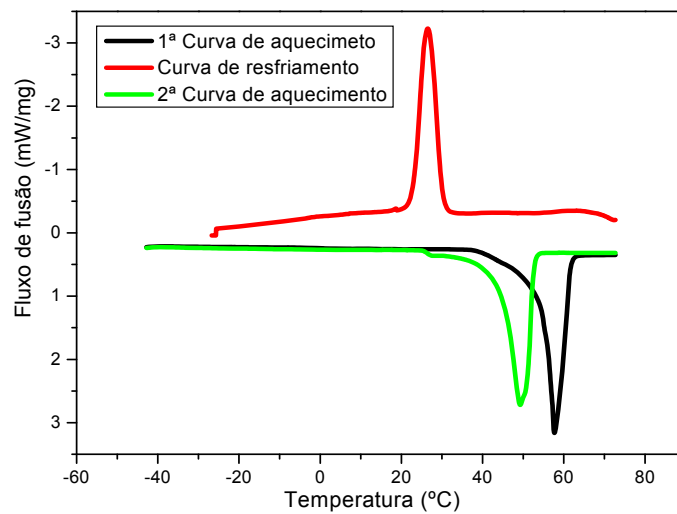


Figura 89 – Termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória da poli(ϵ -caprolactona)diol pura

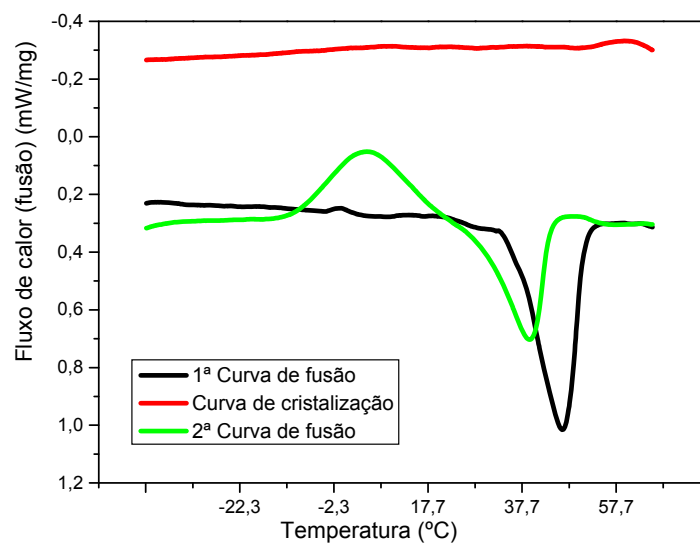


Figura 90 – Termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória dos poliuretanos com 1,4-butanodiol, teor de segmento rígido (X) de 11%, biodegradados no solo (2 meses)

4.8.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X, após a biodegradação revelou, para os poliuretanos com BDO, com GLU ou com SAC, somente os picos correspondentes a 21,03 e 23,28 (figuras 91 a 93), sendo que, em algumas amostras com BDO, a parte amorfa se destaca, principalmente, para os maiores valores de segmento rígido (X). Os difratogramas da poli(ϵ -caprolactona)diol, após a biodegradação no solo, são apresentados na figura 94.

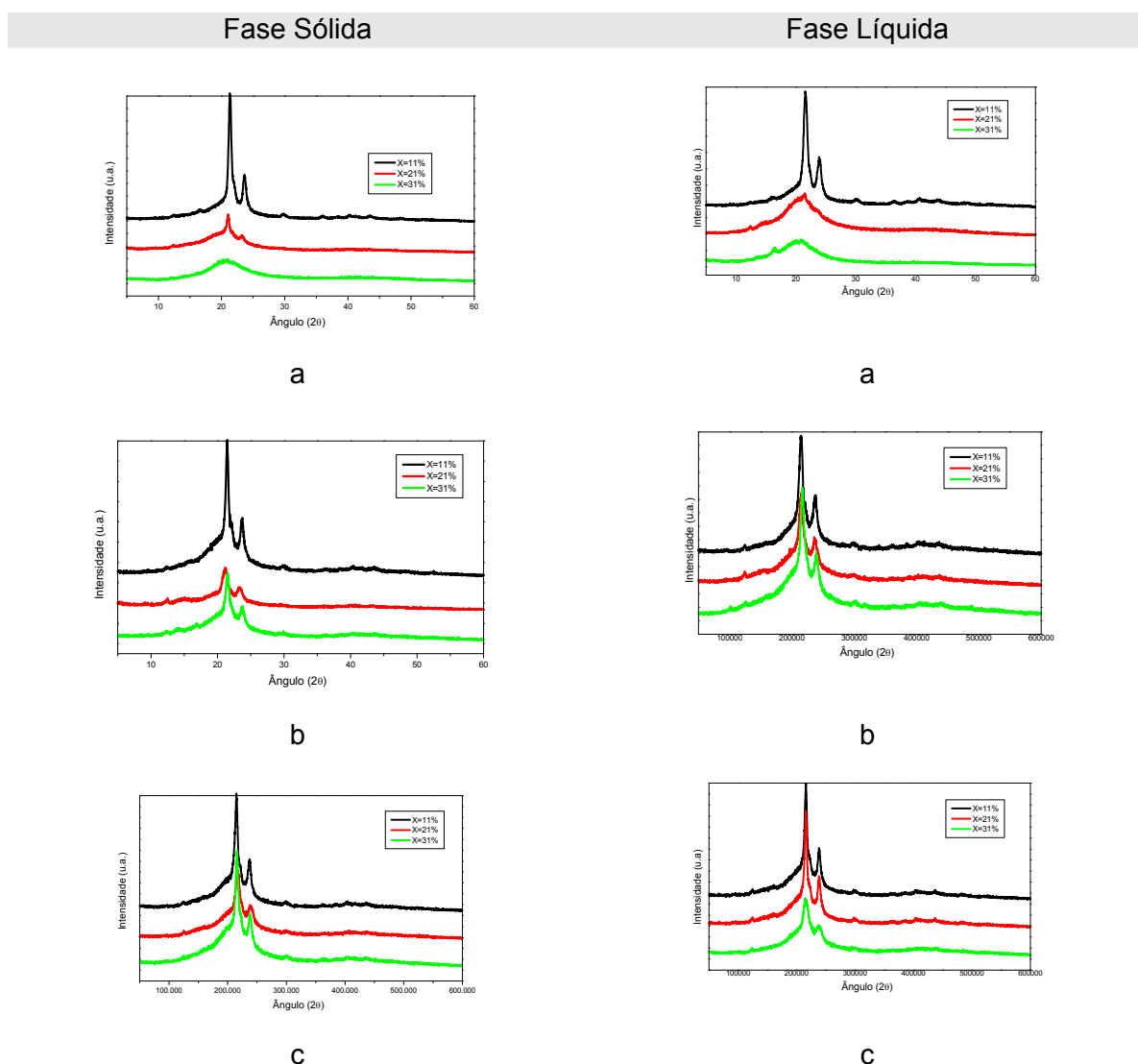
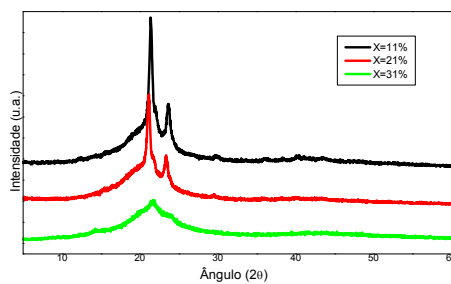


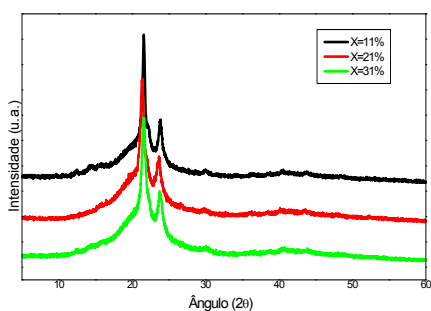
Figura 91 – Difratograma de raios-X dos poliuretanos biodegradados pelo fungo *Pleurotus sajor-caju* em fase sólida e líquida

Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose.

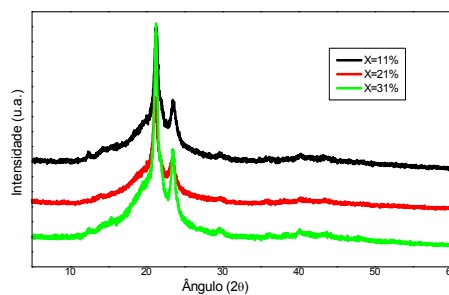
Solo - 2 meses



a

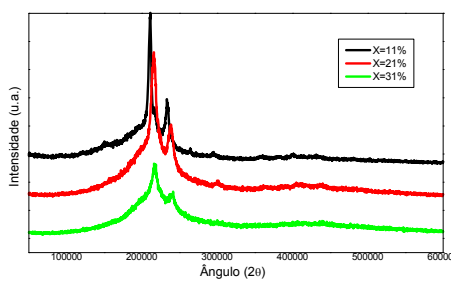


b

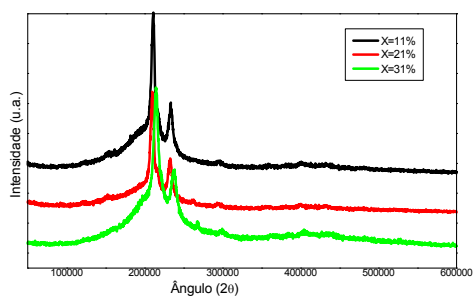


c

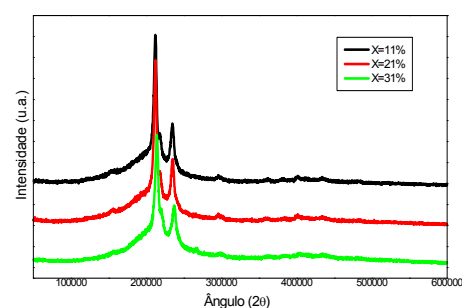
Solo - 6 meses



a



b



c

Figura 92 – Difratoograma de raios-X dos poliuretanos biodegradados no solo por 2 e 6 meses
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose.

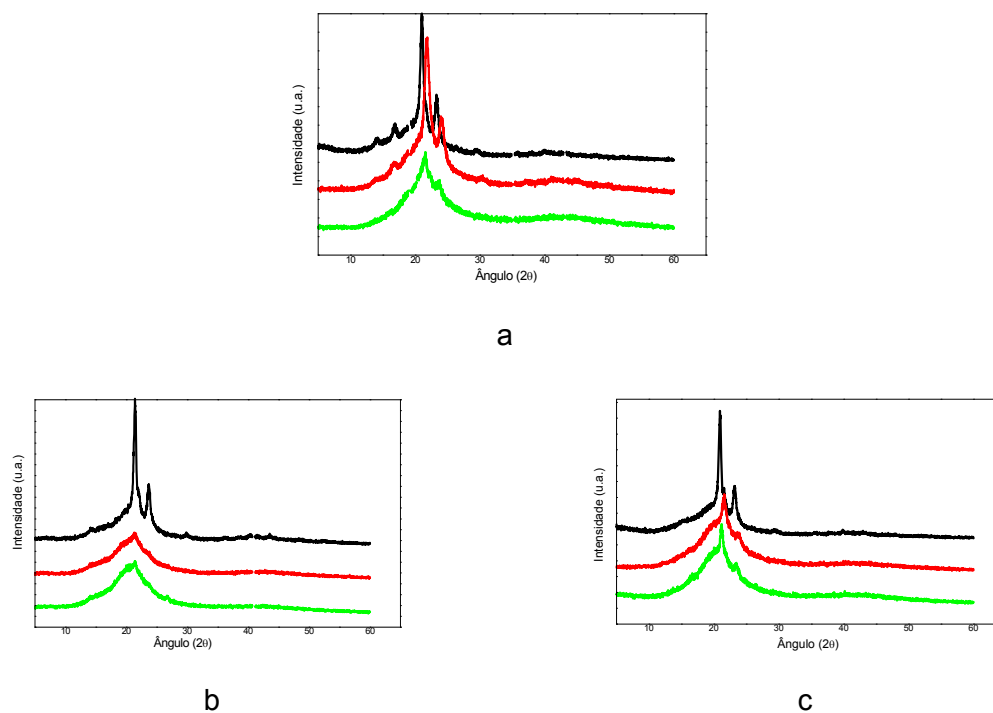


Figura 93 – Difratoograma de raios-X dos poliuretanos biodegradados no solo por 12 meses
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose; (c) poliuretanos com sacarose.

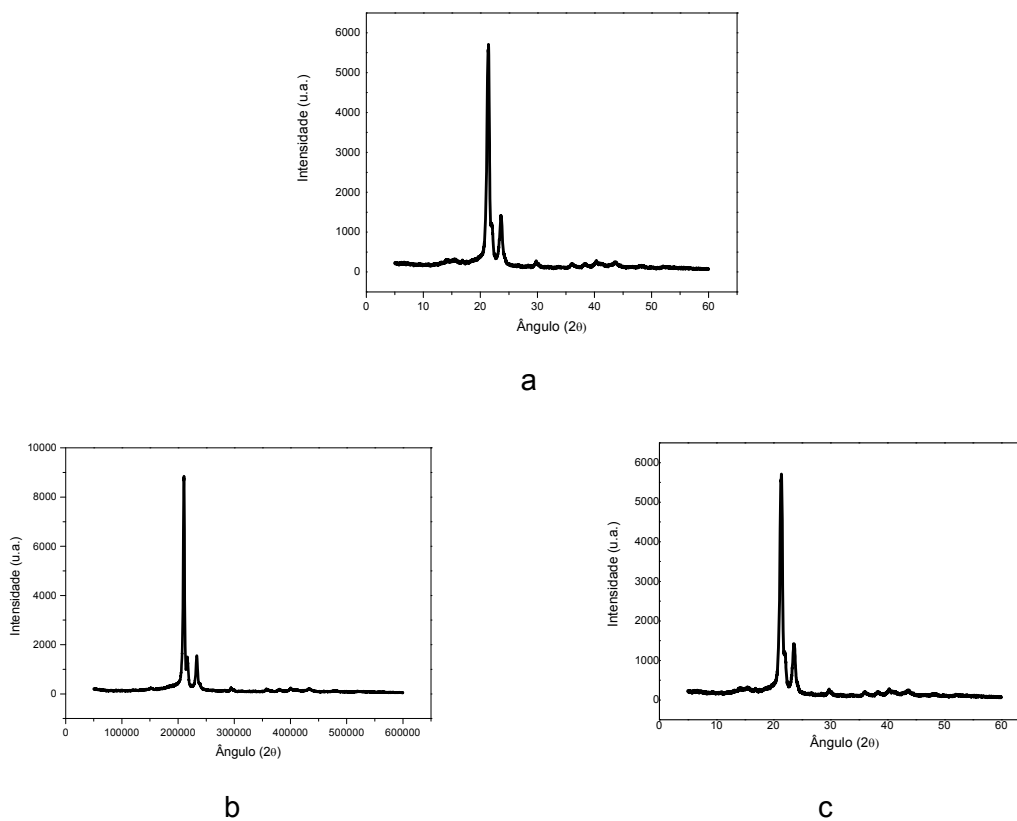


Figura 94 – Difratoograma de raios-X da poli(ϵ -caprolactona) diol biodegradada no solo
 Nota: (a) Biodegradação por 2 meses; (b) Biodegradação por 6 meses e (c) Biodegradação por 12 meses.

Semelhante aos PUs antes da biodegradação, a partir da equação 3 e dos resultados de difração de raios-X, foi possível determinar o grau de cristalinidade das amostras após a biodegradação (tabelas 27 e 28) e comparar com os valores antes dos processos.

Tabela 27 – Grau de cristalinidade dos poliuretanos após os ensaios de biodegradação com o fungo *P. sajor-caju* em fase sólida e líquida

Fase Sólida								
PU EXT	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade
BDO	11	25	GLU	11	25	SAC	11	28
BDO	21	9	GLU	21	24	SAC	21	27
BDO	31	ND/PA*	GLU	31	21	SAC	31	21
Fase Líquida								
PU EXT	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade
BDO	11	25	GLU	11	23	SAC	11	27
BDO	21	ND/PA*	GLU	21	24	SAC	21	27
BDO	31	ND/PA*	GLU	31	25	SAC	31	26

NOTA: * NA/PA = cristalinidade não determinada / polímero amorfo.

X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

Tabela 28 – Grau de cristalinidade dos poliuretanos após os ensaios de biodegradação no solo por 2, 6 e 12 meses

Solo – 2 meses								
PU EXT	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade
BDO	11	25	GLU	11	23	SAC	11	33
BDO	21	16	GLU	21	22	SAC	21	22
BDO	31	ND/PA*	GLU	31	23	SAC	31	27
PCL	-----	79						
Solo – 6 meses								
PU EXT	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade
BDO	11	25	GLU	11	23	SAC	11	38
BDO	21	17	GLU	21	18	SAC	21	34
BDO	31	12	GLU	31	27	SAC	31	32
PCL	-----	82						
Solo – 12 meses								
PU EXT	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade	PU ALC	X (%)	% cristalinidade
BDO	11	39	GLU	11	15	SAC	11	29
BDO	21	21	GLU	21	NA/PA	SAC	21	15
BDO	31	NA/PA	GLU	31	NA/PA	SAC	31	12
PCL	-----	82						

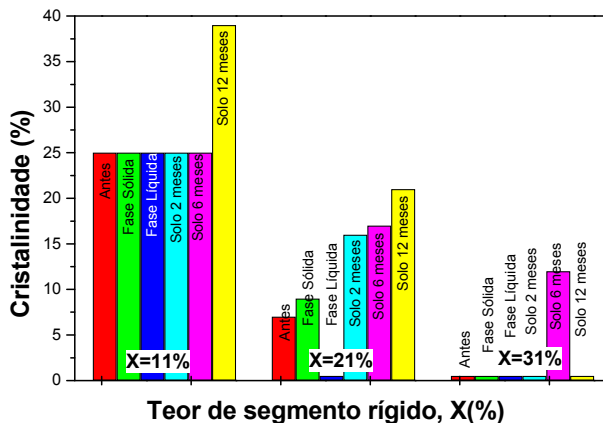
Nota: * NA/PA = cristalinidade não determinada / polímero amorfo.

X = teor de segmento rígido obtido pela equação 2

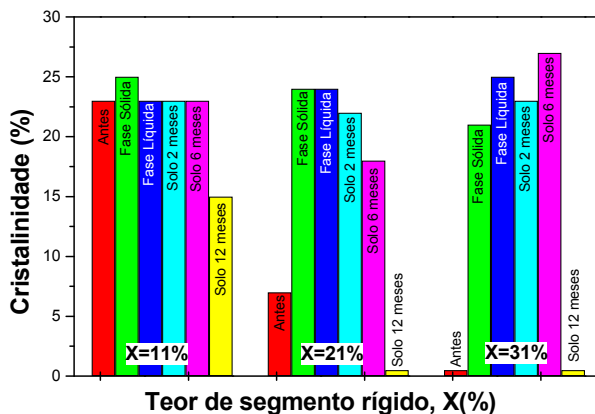
BDO - poliuretanos com 1,4-butanodiol; GLU - poliuretanos com glicose e SAC - poliuretanos com sacarose.

A cristalinidade dos materiais poliméricos é, muitas vezes, um dos fatores que dificulta o acesso dos microrganismos para a biodegradação, ou seja, partes amorfas são preferencialmente agredidas (ANDRADY, 1996; TANG; LABOW; SANTERRE, 2003; MARTEN; MÜLLER; DECKWER, 2005; BIKIARIS; PAPAGEORGIOU; ACHILIAS, 2006; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006; MORANCHO et al., 2006).

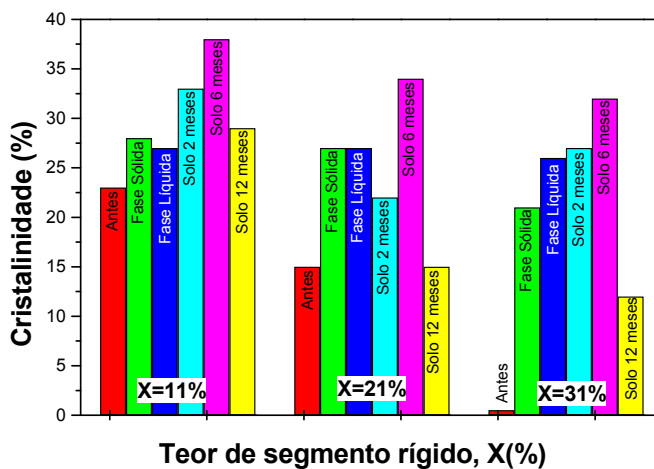
Neste caso, nos difratogramas apresentados, foi verificado inicialmente, um aumento na cristalinidade dos materiais em relação às amostras antes da biodegradação, confirmando as informações da preferência pela parte amorfa. Mas, após 12 meses de biodegradação no solo, ocorreu uma diminuição na cristalinidade, nas amostras com GLU e SAC (figura 95). Esse fato pode ser justificado pela ausência de partes amorfas nessa etapa da análise, fazendo com que os microrganismos comecem a atacar também as regiões mais cristalinas.



a



b



c

Figura 95 – Cristalinidade (%) a partir dos dados de difração de raios-X, comparação antes e após a biodegradação com o fungo *Pleurotus sajor-caju* e no solo.
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose; (c) poliuretanos com sacarose.

4.8.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A avaliação da biodegradabilidade também pode ser feita mediante observação da microestrutura dos materiais.

A visualização das amostras após os ensaios revelou, independente do processo degradativo, uma textura irregular, contendo ranhuras, pequenas crateras e regiões mais claras, sinais indicativos da atuação do microrganismo, sugerindo a biodegradação, conforme informações citadas na literatura (KIM et al., 2000; KIM; KIM, 1998; BARRATT et al., 2003; BIKIARIS; PAPAGEORGIU; ACHILIAS, 2006; MARCOS-FERNÁNDEZ; ABRAHAM; ROMÁN, 2006). Esses sinais foram observados na análise por MEV, dos PUs, após a biodegradação tanto pelo fungo *Pleurotus sajor-caju* (em fase sólida ou em fase líquida), quanto no solo, sendo que foram mais visíveis quando foram utilizados, principalmente, os reticuladores e em maior concentração (PUs com maior teor de segmento rígido) e, ainda, com o maior tempo de degradação no solo (figuras 96 a 101).

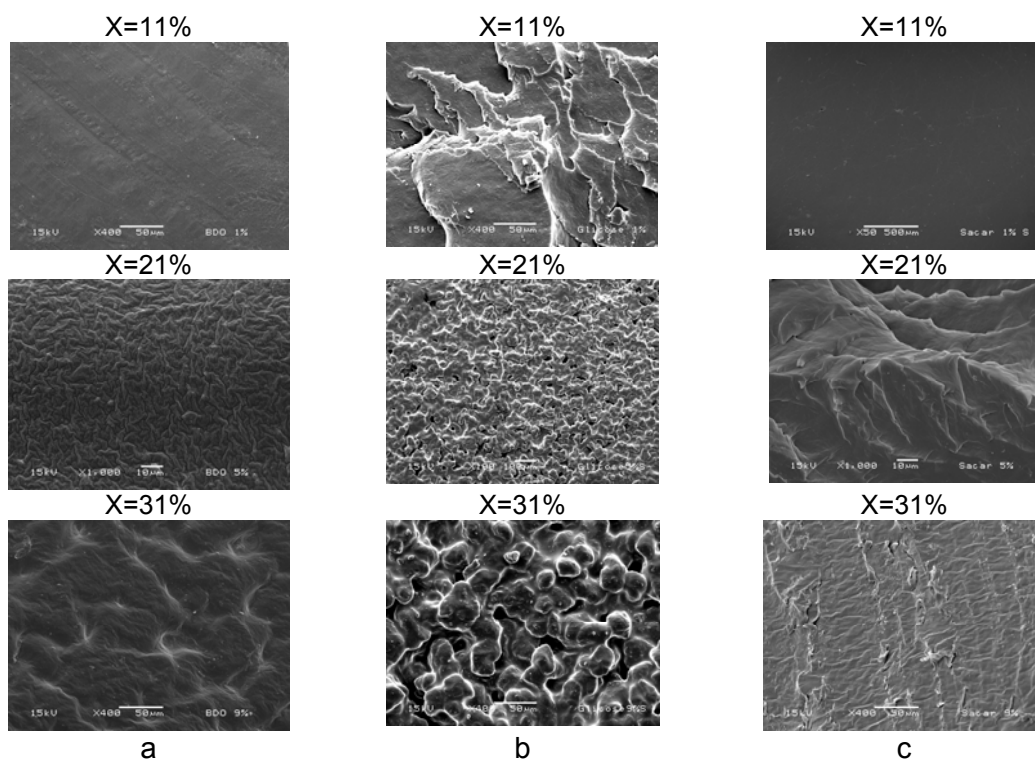


Figura 96 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos, após os ensaios de biodegradação com o fungo *Pleurotus sajor-caju* em fase sólida
Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose.

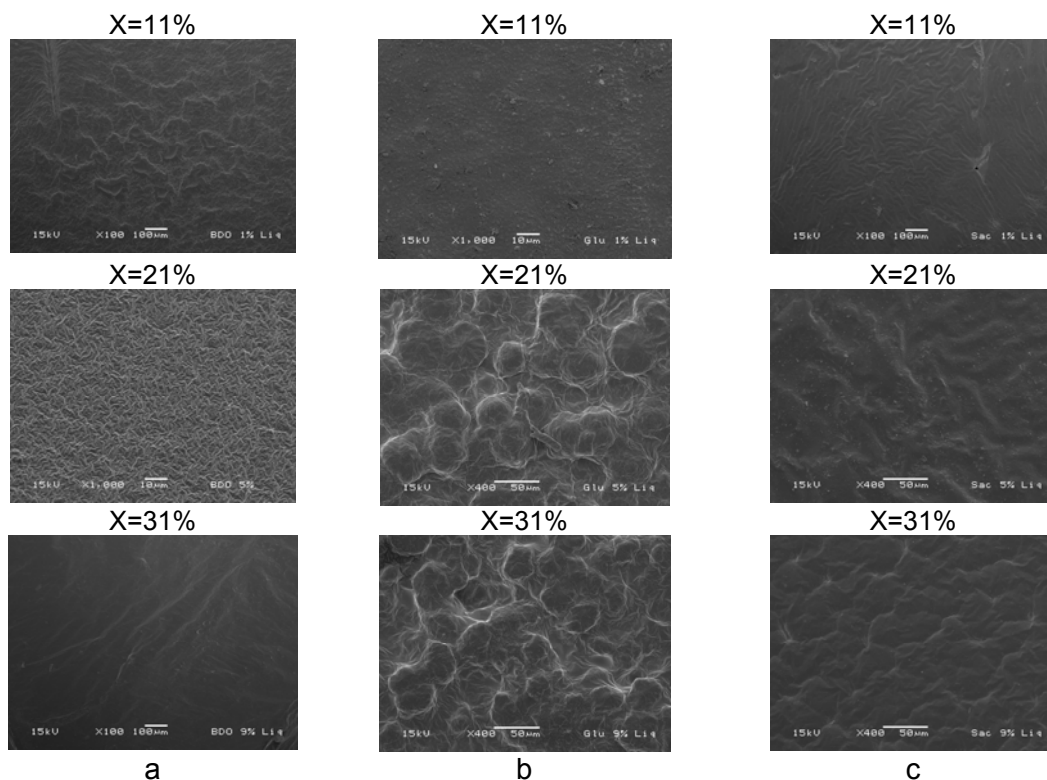


Figura 97 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos, após os ensaios de biodegradação com o fungo *Pleurotus sajor-caju* em fase líquida
Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose.

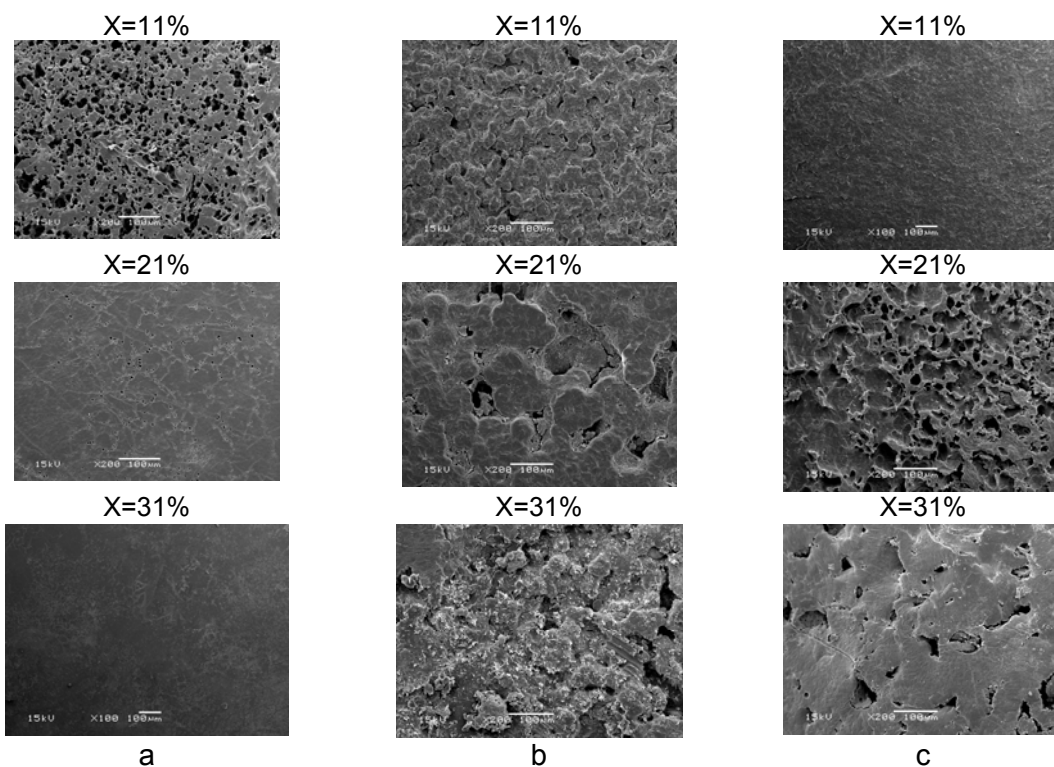


Figura 98 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos, após o ensaio de biodegradação no solo por 2 meses
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose.

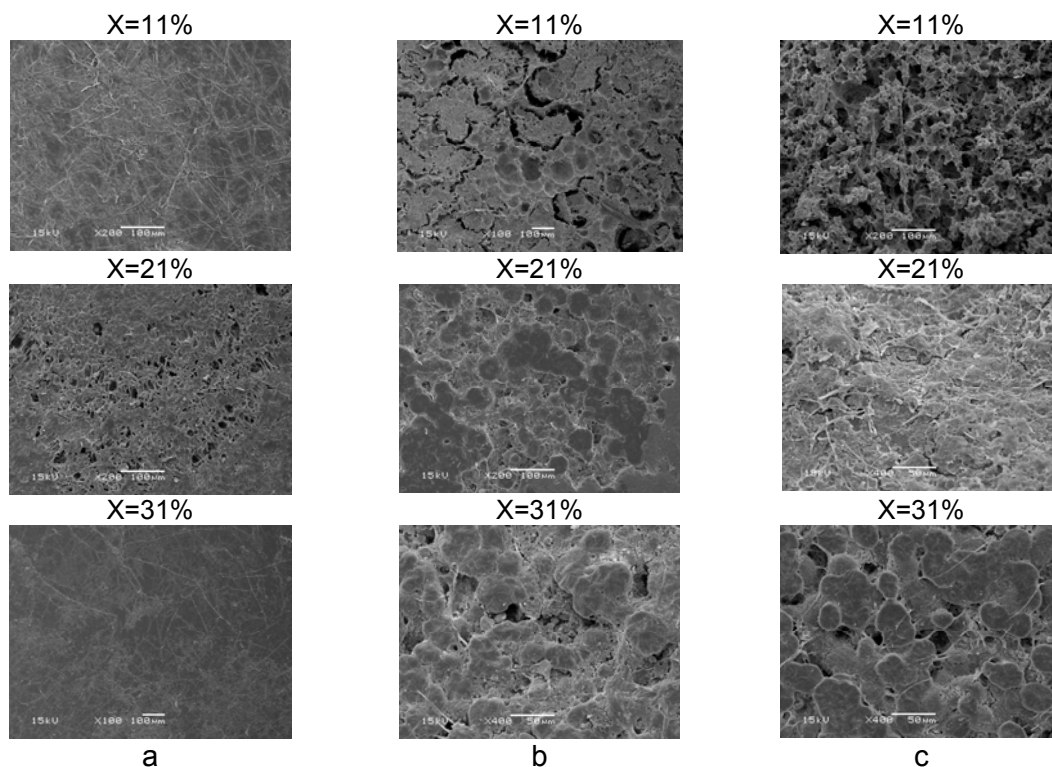


Figura 99 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos, após o ensaio de biodegradação no solo por 6 meses
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose.

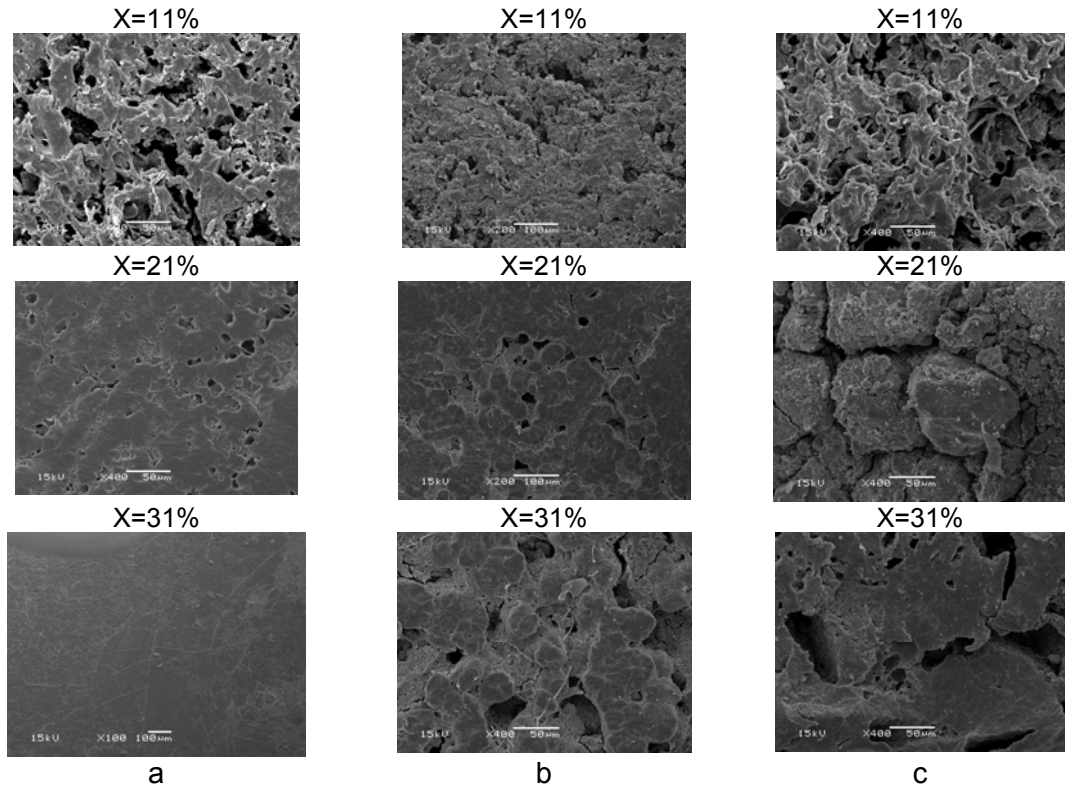


Figura 100 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretanos após o ensaio de biodegradação no solo por 12 meses
 Nota: (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose.

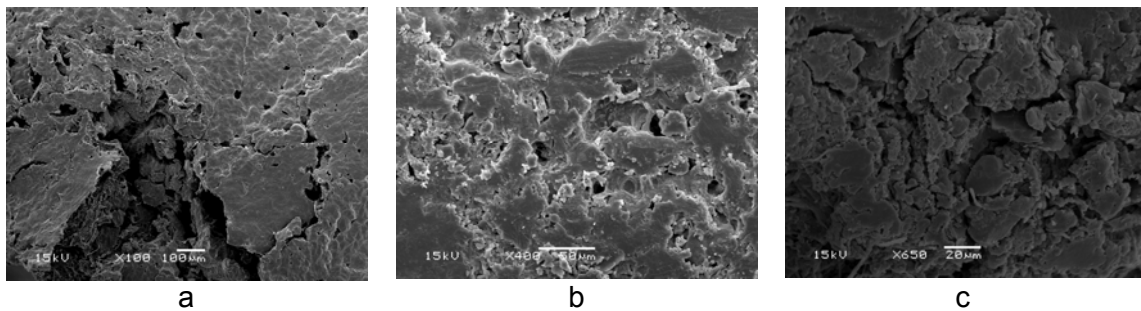


Figura 101 – Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poli(ε-caprolactona)diol, após os ensaios de biodegradação
 Nota: (a) Após a biodegradação por 2 meses no solo; (b) Após 6 meses no solo e (c) Após 12 meses no solo.

Estes dados sugerem, mais uma vez, a biodegradação mais efetiva dos poliuretanos reticulados (com GLU e SAC) e com maior teor de X.

A amostra de maior biodegradabilidade foi a de poliuretano com sacarose e teor de segmento rígido (X) de 31%, após o ensaio de 12 meses no solo.

 <p>R\$ 1,50 (nov 06)</p>	<p>Frasco de PET Tempo de degradação >100 anos</p>
<p>Frasco de Polipropileno Tempo de Biodegradação > 100 anos</p>	 <p>R\$ 2,50 (nov 06)</p>
<p>Frasco de Poliuretano com SACAROSE \$\$\$\$ 30 vezes mais caro \$\$\$\$ Tempo de biodegradação estimado ~ 40 anos</p>	

Figura 102 – Comparação entre o custo do poliuretano biodegradável com sacarose e os polímeros comumente utilizados

De acordo com os valores dos reagentes, o custo final deste polímero biodegradável foi em torno 30 vezes mais caro, quando comparado ao valor dos polímeros de uso comum, como, por exemplo, polipropileno e poli(tereftalato de etileno), mas o tempo de biodegradação estimado através do tratamento matemático foi de aproximadamente 40 anos (figura 102).

5 CONCLUSÕES

- A síntese dos poliuretanos à base de poli(ϵ -caprolactona)diol, com extensor de cadeia e os diferentes agentes de ligação cruzada utilizados foi possível;
- Poliuretanos segmentados à base de poliéster, como no caso da poli(ϵ -caprolactona)diol, possuem oxigênio no seu segmento flexível, evidenciado pelas análises de espectroscopia da região do infravermelho com transformada de Fourier. Isso permite interações entre segmentos de espécies diferentes (rígido com flexível). Como consequência, ocorre maior mistura de fases, diminuindo a ordenação e a cristalinidade, principalmente nos poliuretanos com 1,4-butanodiol;
- A análise térmica dos materiais obtidos demonstrou valores de temperatura *onset* e temperatura de perda de massa máxima praticamente iguais aos da poli(ϵ -caprolactona)diol pura, indicando que a biodegradação não influi nas características térmicas das amostras;
- Através dos resultados obtidos na análise de biodegradação pelo fungo *P.sajor-caju*, em fases sólida ou líquida, foi possível verificar o crescimento do micélio fúngico, sugerindo que os materiais utilizados na preparação dos poliuretanos beneficiaram o crescimento do microrganismo;
- Devido à estrutura linear e a um empacotamento mais efetivo das cadeias, poliuretanos com 1,4-butanodiol foram menos biodegradados em relação aos reticulados e, quanto maior o teor de segmento rígido, menor a degradação. Quando são comparados os dois reticuladores, os poliuretanos com sacarose

foram mais biodegradáveis do que os com glicose, sendo o efeito mais acentuado nas amostras com maior proporção deste agente;

- A espectroscopia no infravermelho, quando associada às técnicas de análise de componentes principais (PCA), mostrou ser uma ferramenta adequada para o acompanhamento da biodegradação de poliuretanos estudados, considerando as mudanças estruturais na cadeia polimérica. A técnica mostrou-se mais eficiente quando associada à perda de massa das amostras;
- Todas as amostras preparadas neste trabalho foram parcialmente biodegradadas, nos métodos utilizados, pois mostraram perdas de massa e consideráveis alterações na superfície. Esses dados foram ainda mais evidentes quando da análise da biodegradação empregando o solo;
- A amostra que melhor biodegradou foi a de poliuretano com sacarose em maior proporção (teor de segmento livre (X) de 31%), pois apresentou maior perda de massa (aproximadamente 12%) e alterações de superfície mais destacadas.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. **Relatório Anual ABIQUIM**, 2006. Disponível em: http://abiquim.org.br/rela6/ra_poliuretanos.pdf. Acesso em: 24 nov. 2007, às 19:00h.

ABOU-ZEID, D.M.; MÜLLER, R.J.; DECKWER, W.D. Degradation of natural and synthetic polyesters under aerobic conditions. **Journal of Biotechnology**, v. 86, p.113-126, 2001.

ABOU-ZEID, D.M.; MÜLLER, R.J.; DECKWER, W.D. Biodegradation of aliphatic homopolyesters and aliphatic-aromatic copolyesters by anaerobic microorganisms. **Biomacromolecules**, v. 5, p. 1687-1697, 2004.

AFONSO, E. D. Desenvolvimento de produtos plásticos biodegradáveis. **Dossiê Técnico, Centro de Educação Profissional SENAI Nilo Bettanin**. Rio Grande do Sul, 2006.

AGNELLI, J.A.M. **Síntese e Propriedades de Poliuretanos obtidos a partir do Polibutadieno Líquido Hidroxilado e seus Derivados Hidrogenados**. 1983. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros – Instituto de Macromoléculas. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1983.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Manole, 2007, 288p.

AKUTSU, Y.; NAKAJIMA-KAMBE, T.; NOMURA, N.; NAKABARA, T. Purification and properties of polyester polyurethane-degrading enzyme from *Camanonas acidovorans* TB-35. **Applied Environmental Microbiology**, v. 64, p. 62-67, 1998.

ALEXANDER, M. Biodegradation: problems of molecular recalcitrance and microbial fallibility. **Advances in Applied Microbiology**, v. 7, p. 35-80, 1965.

ALMEIDA, C.L.; GONÇALVES, D.; PINTO, M.R.; AKCELRUD, L. Síntese e Caracterização de Poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte 2: Correlações entre Morfologia e comportamentos técnico e mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 4, p. 193-201, 2000.

AMABIS, J.M.; MARTHO, G.R. **Fundamentos da Biologia**, 3 ed. São Paulo: Moderna, 2002, 762p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 883**: Terminology Relating to Plastics. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.01, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3456-86**: Practice for Determining by Exterior Exposure Tests the Susceptibility of Paint Films to Microbiological Attack, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5209-92**: Test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 5210-92**: Test method for determining the anaerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5247**: Test method for determining the aerobic biodegradability of degradable plastics by specific microorganisms. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 5338-98**: Test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5509-96**: Practice for exposing plastics to a simulated compost environment. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5590-94**: Test Method for Determining the Resistance of Paint Films and Related Coatings to Fungal Defacement by Accelerated Four-Week Agar Plate Assay. Annual Book of ASTM Standards, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 6400-04**: Specification for Compostable Plastics. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM D 6691-01**: Test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in the marine environment by a defined microbial consortium. Annual Book of ASTM Standards, v. 08.03, 2001.

ANDRADY, A.L. Assentment of Environmental Biodegradation of Synthetic Polymers. **Macromolecularar Chemical Physics**, v. 34, p. 25-76, 1994.

ANDRADY, L. A. Biodegradability of polymers. In: **Physical Properties of Polymers Handbook**, New York: J.E.Mark, 1996, cap. 45, p. 625-635.

BACKUS, J. K. **Polyurethanes of Polymer Science and Engineering**, v. 13, 2. ed, New York, John Wiley & Sons Inc. 243-303, 1988.

BARONE, J.R.; ARIKAN, O. Composting and Biodegradation of Thermally-Processed Feather Keratin Polymer. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n.5, p. 859-867, 2007.

BARRATT, S.R.; ENNOS, A.R.; GREENHALGH, M.; ROBSON, G.D.; HANDLEY, P.S. Fungi are the predominant microorganisms responsible for degradation of solid-buried polyester polyurethane over a range of soil water holding capacities. **Journal of Applied Microbiology**, v. 95, p. 78-85, 2003.

BAYER, O. **Patent 728981**, Deutsches Patentamt, 1937.

BIKIARIS, D.N.; PAPAGEORGIOU, G.Z.; ACHILIAS, D.S. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s. **Polymer Degradation and Stability**, v.91, p.31-43, 2006.

BILLINGHAM, N.C. Environmental Degradable Plastics based on Oxo-biodegradation of Conventional Polyolefins". **7th World Conference on Biodegradable Polymers and Plastics**, Tirrenia (Pisa) Itália, 2002.

BOGDANOV, B.; SCHACHT, E. Thermal properties and morphology of poly(ester-urethanes) prepared from polycaprolactone-diol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.56, p. 1115-1121, 1999.

BOGDANOV, B.; TONCHEVA, V.; SCHACHT, E.; FINELLI, L.; SARTI, B.; SCANDOLA, M. Physical properties of poly(ester-urethanes) prepared from different molar mass polycaprolactone-diols. **Polymer**, v. 40, p. 3171-3182, 1999.

BONARD, R. Termoplastic elastomers. **Polymer**, v. 20, n. 11, p. 1389-1403, 1979.

CALMON, A.; DRUSSERRE-BRESSON, L.; BELLOON-MAUREL, V.; FEUILLOLEY, P.; SILVESTRE, F. An automated test for measuring polymer biodegradation. **Chemosphere**, v.41, p. 645-651, 2000.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2004. 448 p.

CARASCHI, J.C.; RAMOS, U.M.; LEÃO, A.L. Compósitos biodegradáveis de polihidroxibutirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação. **Acta Scientiarum.**, v. 24, n. 6, p. 1609-1614, 2002.

CHANG, S.T.; MILES, P.G. **Edible Mushrooms and Their cultivation**. CRC: Boca Raton, 1989.

CHEN, D. R.; BEI, J.Z.; WANG, S.G. Polycaprolactone microparticles and their biodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, p. 455-459, 2000.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; BACIU, R. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2739-2747, 2006.

CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S. Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers – biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 1378-1383, 2007.

CHRISAFIS, K.; PARASKEVOPOULOS; BIKIARIS, D.N. Thermal degradation kinetics of the biodegradable aliphatic polyester, poly(propylene succinate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 60-68, 2006.

CHRISTENSON, E.M.; PATEL, S.; ANDERSON, J.M.; HILTNER, A. Enzymatic degradation of poly(ether urethane) and poly(carbonate urethane) by cholesterol esterase. **Biomaterials**, v. 27, p. 3920-3926, 2006.

CLARK, F.E. Actinomyces. In: BLACK, C.A. Methods of soil analysis. Madison, **American Society of Agronomy**, v. 2, cap. 106, p. 1498-1501, 1965.

COOK, W. J.; CAMERON, J.A.; BELL, J.P.; HUANG, S.J. Scanning electron microscopic visualization of biodegradation of polycaprolactones by fungi. **Journal of Polymer Science**, v. 19, p. 159-165, 1981.

COUTINHO, B.C.; MIRANDA, G.B.; SAMPAIO, G.R.; SOUZA, L.B.S.; SANTANA, W.J.; COUTINHO, H.D.M. **A Importância e as Vantagens do Polihidroxitirato (Plástico biodegradável)**. Disponível em: <http://www.cefetrn.br/dpeq/holos/artigos/pp76-81.htm>. Acesso em: 01 jun. 2005.

CROSSLEY, D.A.; MUELLER, B.R.; PERDUE, J.C. Biodiversity of microarthropods in agricultural soils: relations to processes. **Agricultural Ecosystems Environment**, v.40, p. 37-46, 1992.

DEGLI-INNOCENTI, F. Detection of toxicity released by biodegradable plastics after composting in activated vermiculite. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, p. 101-106, 2001.

DENG, R.; CHEN, Y.; CHEN, P.; ZHANG, L.; LIAO, B. Properties and biodegradability of water-resistant soy protein/poly(ϵ -caprolactone) / toluene-2,4-diisocyanate composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 9, p. 2189-2197, 2006.

DEVLEIGH, W.; VERSTRAETE, W. Microorganisms and soil physico-chemical condition in the drilosphere of *Lumbricus Terrestris*. **Soil Biology & Biochemistry**, v.29, n. 11-12, p.1721-1729, 1997.

DIAS, E.S. Cultivo do cogumelo *Pleurotus sajor-caju* em diferentes resíduos agrícolas. **Ciências Agrotécnicas**, Lavras, v. 27, n. 6, p. 1363-1369, 2003.

DIONÍSIO, J.A.; KUSDRA, J.F.; KUSDRA, E.S.S. **Biologia do Solo**, p.1-9, 2005.

DOMENEK, S.; FEUILLOLEY, P.; GRATRAUD, J.; MOREL, M-H.; STÉPHANE, G. Biodegradability of wheat gluten based bioplastics. **Chemosphere**, v. 54, p. 551-559, 2004.

DOTY, L.F. Uma breve visão geral sobre plásticos biodegradáveis. Trad. Michael Jack Ktisti. **Oxo-biodegradable Plastics Institute**, p. 1-11, 2005.

DROZDOWICZ, A. Bactérias do solo. In: VARGAS, M.; HUGRIA, M. **Biologia dos Solos dos Cerrados**. Planaltina: Embrapa-CPAC, 1997. 60p.

DURANT, N.; ESPÓSITO, E. Biodegradação de lignina e tratamento de efluentes por fungos ligninolíticos. **Microbiologia Ambiental**. Jaguariúna: Embrapa, 1997.

ELDSÄTER, C.; RENSTAD, A.; ALBERTSSON, C.; KARLSSON, S. The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(ϵ -caprolactone). **Polymer**, v. 41, p. 1297-1304, 2000.

EMBRAPA: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FALCONE D.M.B.; AGNELLI, J.A.M.; FARIA, L.I.L. de. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 01, p. 5-9, 2007.

FERREIRA, E.C.; RODRIGUES, S.H.B.G.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A.R.A. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. **Ecletética Química**, v. 27, São Paulo, 2002.

FRANCHINI, J.C.; CRISPINO, C.C.; SOUZA, R.A.; TORRES, E.; HUNGRIA, M. Microbiological parameters as indicators of soil quality under various soil management and crop rotation systems in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, v. 92, n. 1-2, p.18-29, 2006.

FRANCHETTI, S.M.M.; MARCONATO, J.C. Polímeros biodegradáveis – uma solução para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n.4, p. 811-816, 2006.

FRIEDRICH, J.; ZALAR, P.; MOHORCIC, M.; KLUN, U.; KRZAN, A. Ability of fungi to degrade synthetic polymer nylon-6. **Chemosphere**, v. 67, p. 2089-2095, 2007.

GARRETT, J.T.; XU, R.; CHO, J.; RUNT, J. Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions. **Polymer**, v. 44, p. 2711-2719, 2003.

GESTEL, M.V.; MERCKX, R.; VLASSAK, K. Spatial distribution of microbial biomass in microaggregates of a silty-loam soil and the relation with the resistance of microorganism to soil drying. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 28, n. 4-5, p. 503-510, 1996.

GOLDBERG, D. A review of the biodegradability and utility of poly(caprolactone). **Journal of Environmental Polymer Degradation**, v. 3, n. 2, p. 61-67, 1995.

GORNA, K.; GOGOLEWSKI, S. The effect of gamma on molecular stability and mechanical properties of biodegradable polyurethanes for medical applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 465-474, 2003.

GROOT, J. H.; VRIJER, R.; WILDEBOER, B.S.; SPAANS, C.S.; PENNING, A. J. New biomedical polyurethane ureas with tear strenghts. **Polymer Bulletin**, v. 38, p. 211-218, 1997.

GU, J.D. Microbial colonization of polymeric materials for sapce applications and mechanisma of biodeterioration: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, n. 3, p. 170-179, 2006.

GUAN, J.; FUJIMOTO, K.L.; SACKS, M.S.; WAGNER, W.R. Preparation and characterization of highly porous, biodegradable polyurethane scaffolds for soft tissue applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3961-3971, 2005.

HA, S.; BROECKER, H.C. Characteristics of polyurethanes incorporating starch granules. **Polymer**, v. 43, p. 5227-5234, 2002.

HATAKEYAMA, T.; IZUTA, Y.; HIROSE, S.; HATAKEYAMA, H. Phase transitions of lignin-based polycaprolactones and their polyurethane derivatives. **Polymer**, v. 43, p.1177-1182, 2002.

HAYASAKI, M. Construindo um futuro verde. **Revista Pack – Embalagem, Tecnologia, Design, Inovação**, Editora Banas, n. 116, ano 9, p. 10-11, 2007.

HEIJKANTAS, R.G.J.C.; CALCK, R.V.; TIENEN, T.G.; GROOT, J.H.; BUMA, P.; PENNING, A.J.; VETH, R.P.H.; SCHOUTEN, A.J. Uncatalyzed synthesis, thermal and mechanical properties of polyurethane based on poly(ϵ -caprolactone) and 1,4-butane diisocyanate with uniform hard segment. **Biomaterials**, v. 26, p. 4219-4228, 2005.

HIRT, T. D.; NEUENSCHWANDER, P.; SUTER, U.W. Synthesis of degradable, biocompatible and tough block-copolyesterurethanes. **Macromolecular Chemical Physics**, v. 197, p. 4253-4268, 1996.

HOLE, F.D. Effects of animals on soil – Geoderma. In: JASTROW, J.D.; MILLER, R.M. Methods for assessing of biota on soil structure. **Agricultural Ecosystems Enviroment**, v. 34, p. 279-303, 1981.

HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49. p. 245-252, 2002.

HSU, S.; CHOU, C. Enhanced biostability of polyurethane containing gold nanoparticles. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, p. 675-680, 2004.

HUANG, S. J. Biodegradable polymers. In: **Encyclopedia of Polymer Science & Engineering**, v. 2, 2. ed., New York, John Wiley of Sons, p. 220-243, 1985.

HUANG, S. J.; ROBY, M. S. Biodegradable polymers poly(amide-urethanes). **Journal of Bioactive Compatible Polymers** 1, p. 61-71, 1986.

IBANEZ, M. Em busca de vida curta – Indústria investe na pesquisa da plásticos para atender o problema do lixo. **Revista Época**, v. 31, 1998.

INNOCENTINI-MEI, L.H.; MARIANI, P.D.S.C. **Visão Geral sobre Polímeros ou Plásticos Ambientalmente Degradáveis**. Campinas-SP, 2005, 41p.

IMMIRZI, B.; MALINCONICO, M.; ORSELLO, G.; PORTOFINO, S.; VOLPE, M.G. Blends of biodegradable polyesters by reactive blending: preparation, characterisation and properties. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 1625-1639, 1999.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 14851**: 1999. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium - Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer, Edition: 1, Stage: 90.93 , TC 61/SC 5 ICS: 83.080.01. Document available as of: 1999.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 14855-1**: 2005. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions - Method by analysis of evolved carbon dioxide. Part 1: General method. Edition: 1, Stage: 90.20 , TC 61/SC 5, ICS: 83.080.01. Document available as of: 2005.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 17556**: 2003. Plastics - Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved. Edition: 1, Stage: 90.20, TC 61/SC 5, ICS: 83.080.01. Document available as of: 2003.

ISHIAKU, K. H.; PANG, K.W.; LEE, W.S.; MOHD.ISHAL, Z.A. Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly(ϵ -caprolactone). **European Polymer Journal**, v. 38, p. 393-401, 2002.

JAYAKUMAR, R.; NANJUNDAN, S.; PRABAHARAN, M. Metal-containing polyurethanes, poly(urethane-urea)s and poly(urethane-ether)s: A review. **Reactive e Funcional Polymers**, v. 66, p. 299-314, 2006.

JEONG, H.M.; KIM, B.K.; CHOI, Y.J. Synthesis and properties of thermotropic liquid crystalline polyurethane elastomers. **Polymer**, v. 41, p. 1849-1855, 2000.

JHURRY, D.; DEFFIEUX, A. Sucrose-Based Polymers: Polyurethanes with Sucrose in the main chain. **European Polymer Journal**. v. 33, p. 1577-1582, 1997.

KAMIDA, H.M.; DURRANT, L.R.; MONTEIRO, R.T.R.; ARMAS, E.D. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p.629-632, 2005.

KAY, M. J.; McCABE, R.W.; MORTON, L.H.G. Chemical and physical changes occurring in polyester polyurethane during biodegradation. **Internation Biodeterioration & Biodegradation**, v. 31, p. 209-225, 1993.

KEENEY, D.R. Nitrogen management for maximum efficiency and minimum pollution. In: STEVEN, F.J. **Nitrogen in Agricultural Soils**. Madison: ASA Special Publication n. 22, 1982.

KIM, Y. D.; KIM, S. C. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v.62, p. 343-352, 1998.

KIM, B.K.; LEE, S.Y.; XU, M. Polyurethanes having shape memory effects. **Polymer**, v.37, n.26, p. 5781-5793, 1996.

KIM, M.; LEE, A.; YOON, J.; CHIN, I. Biodegradability of poly(3-hydroxybutyrate), Sky-Green® and Mater-Bi® by fungi isolated from soils. **European Polymer Journal**, v. 36, p. 1677-1685, 2000.

KLOSS, J. R. et al. Poly(ester urethane)s with polycaprolactone soft segments: a morphological study. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry**, v. 40, p.4117-4130, 2002.

KLOSS, J. R.; MUNARO, M.; SOUZA, G.P. de; GULMINE, J.V.; WANG, S.; ZAWADZKI, S.F.; AKCELRUD, L. Correlação entre propriedades mecânicas e parâmetros estruturais de poliuretanos à base de poli(ϵ -caprolactona). **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.15, n. 1, p.1-5, 2005.

KLOSS, J.; BUGAY, C.; WANG, S.; AKCELRUD, L.; ZAWADZKI, S.F. Polyurethanes elastomers based on poli (ϵ -caprolactone) diol: biodegradation evaluation. **Macromolecular Symposia**, v. 254, p. 651-656, 2006.

KORLEY, L.T.J.; PATE, B.D.; THOMAS, E.L.; HAMMOND, P.T. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segment polyurethanes. **Polymer**, v. 47, p. 3073-3082, 2006.

KRZAN, A.; HEMJINDA, S.; MIERTUS, S.; CORTI, A.; CHIellini, E. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2819-2833, 2006.

KTISTI, M.J. Uma breve visão geral sobre plásticos biodegradáveis. **OxoBiodegradable Plastics Institute**. Tradução do original em inglês preparado por L.T. Doty, Ph.D – Oxo-biodegradable Plastics Institute, Canadá, janeiro 2005.

KUMAR, H.; RADHA, J.C.; RANGANATHAIAH, C.; SIDDARAMAIAH. Physico-mechanical and free volume behaviour of guar gum filled polyurethane/polycrylonitrile biodegradable composites. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 4, p. 1580-1587, 2007.

KWEON, H. Y.; YOO, M.Y.; PARK, I.K.; KIM, T.H.; LEE, H.C.; LEE, H.; OH, J.; AKAIKE, T.; CHO, C. A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 24, p. 801-808, 2003.

LABOW, R.S.; SA, D.; MATHESON, L.A.; DINNES, D.L.M.; SANTERRE, P.J. The human macrophage response during differentiation and biodegradation and polycarbonate-based polyurethanes: dependence on hard segment chemistry. **Biomaterials**, v.26, p. 7357-7366, 2005.

LAM, H.F.; GONG, X.; WU, C. Novel Differential Refractometry study of the enzymatic degradation kinetics of Poly(ethylene oxide)-b-Poly (ϵ -caprolactone) particles dispersed in water. **Journal Physics & Chemistry**, v.111, p. 1531-1535, 2007.

LESINSKY, D.; FRITZ, J.; BRAUN, R. Biological degradation of PVA/CH blends in terrestrial and aquatic conditions. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 197-201, 2005.

LI, S.; VERT, M. Biodegradation of aliphatic polyesters. In: GILEAD, D.; SCOTT, G. **Degradable polymers-Principle & Applications**. London: Chapman & Hall, p. 43-87, 1995.

MANO, E.B.; DIAS, M.L.; OLIVEIRA, C.M.F. **Química Experimental de Polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. 328 p.

MARCOS-FERNÁNDEZ, A.; ABRAHAM, G.A.; ROMÁN, J.S. Synthesis and characterization of biodegradable non-toxic poly(ester-urethane-ureas) based on poly(ϵ -caprolactone) and amino derivatives. **Polymer**, v.47, p.785-798, 2006.

MARIANI, P.D.S.C.; NETO, A.P.V.; SILVA JR, J.P.; CARDOSO, E.J.B.N.; ESPOSITO, E.; MEI, L.H. I. Mineralization of Poli (ϵ -caprolactone) / Adipate Modified Starch Blend in Agricultural Soli. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 15, n. 1, p. 19-24, jan. 2007.

MARTEN, E.; MÜLLER, R.J.; DECKWER, W.D. Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic-aromatic copolyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 371-381, 2005.

MATSUMURA, S. **Mechanism of Biodegradation**. Biodegradable polymers industrial applications. England: Woodhead Publishing Limited, 2005. 515p.

MEHRDAD, M.; SHARIFI-SANJANI, N. Preparation of new biodegradable polyurethanes as a therapeutic agent. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p.199-202, 2003.

MENZIES, J.D. Fungi. In: BLACK, C.A. **Methods of soil Analysis**, Madison, American Society of Agronomy. v. 2, cap. 107, p. 1502-1505, 1965.

METTING JR, F.B. **Soil Microbial Ecology**: applications in agricultural and environmental management. New York: Marcel Dekker, 1992. 648p.

MEZZANOTTE, V.; BERTANI, R.; INNOCENTI, D.; TOSIN, M. Influence of inocula on the results of biodegradation tests. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p.51-56, 2005.

MIRANDA, F.A.; PASSOS, R.R.; LOPES, J.A.D.; NETO, J.M.M. **Aplicação e análise multivariada aos dados de espectroscopia no infravermelho obtidos na polimerização *in situ* de adesivo à base de cianoacrilato.** Disponível em: <http://www2.ufpi.br/quimica/jmoita/artigos/abpol.doc>. Acesso em: 08 mai. 2007.

MOHEE, R.; UNMAR, G. Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments. **Waste Management**, v. 27, n. 11, p.1486-1493, 2006.

MOITA NETO, J.M.; MIOTA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

MOKFINSKI, A.; RIBEIRO A.; BOSCHCO, C. **Avaliação de Resíduos Gerados pela Indústria do Cigarro visando sua Utilização como Cultivo do Cogumelo.** 2003. Monografia do Curso de Tecnologia em Química Ambiental. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2003.

MORANCHO, J.M.; RAMIS, X.; FERNÁNDEZ, X.; CADENATO, A.; SALLA, J.M.; VALLÉS, A.; CONTAT, L.; RIBES, A. Calorimetric and thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropylene/starch-based materials aged in soil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 44-51, 2006.

MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo.** Lavras: UFLA, 2006, 729p.

MUKHOPADHYAY, R.; CHATTERJEE, B.P.; GUHA, A.K. Biochemical changes during fermentation of edible mushroom *Pleurotus sajor-caju* in whey. **Process Biochemistry**, v.38, p.723-725, 2002.

MÜLLER, R.J.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. **Journal of Biotechnology**, v.86, p.87-95, 2001.

MURPHY, C.A.; CAMERON, J.A.; SAMUEL, J.H.; VINOPAL, R.T. *Fusarium* Polycaprolactone Depolymerase Is Cutinase. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 62, n. 02, p. 456-460, 1996.

NAKAJIMA-KAMBE, T.; ONUMA, F.; KIMPARA, N.; NAKAHARA, T. Isolation and characterization of a bacterium which utilizes polyester polyurethane as a sole carbon and nitrogen source. **FEMS Microbiological Letters**, v. 129, p. 39-42, 1995.

NAKAJIMA-KAMBE, T.; ONUMA, F.; AKUTSU Y.; NAKAHARA, T., Determination of the polyester polyurethane breakdown products and distribution of the polyurethane degrading enzyme of *Comamonas acidovorans* strain TB-35. **Journal Fermentation Bioengineering**, v. 83, p. 456-460, 1997.

NAKAMURA, K.; NISHIMURA, Y.; ZETTERLUND, P.; HATEKEYAMA, T.; HATEKEYAMA, H. TG-FTIR studies on biodegradable polyurethanes containing mono-and disaccharide components. **Thermochemica Acta**, v. 282, p. 433-441, 1996.

NOMURA, N.; SHIGENO-AKUTSU, Y.; NAKAJIMA-KAMBE, T.; NAKAHARA, T. Cloning and sequence analysis of a polyurethane esterase of *Comamonas acidovorans* TB-35. **Journal Fermentation Bioengineering**, v. 88, p. 339-345, 1978.

NUNES, R.C.R.; PEREIRA, R.A.; FONSECA, J.L.C.; PEREIRA, M.R. X-ray studies on composition of polyurethane and silica. **Polymer Testing**, v. 20, p. 707-712, 2001.

OPREA, S.; VLAD, S. Evaluation of physico-mechanical properties of precipitated polyurethane films in medium of free radical agents. **European Polymer Journal**, v.38, p. 1465-1470, 2002.

OWEN, S.; OTANI, T.; MASAOKA, S.; OHE, T. The biodegradation of low-molecular-weight urethane compounds by a strain of *Exophiala jeanselmei*. *Bioscience Biotechnology Biochemistry*, v.60, p. 244-248, 1996.

PAGGA, U.; SHÄFER, A.; MÜLLER, R.J.; PANTKE, M. Determination of the aerobic biodegradability of polymer material in aquatic batch tests. **Chemosphere**, v.42, p. 319-331, 2001.

PANTANO FILHO, R.; ROSA, D. S. **Meio Ambiente – Múltiplos Olhares**. Campinas/SP: Companhia da Escola, 2005. 277p.

PARKINSON, D.; GRAY, T.R.G.; WILLIAMS, S.T. **Methods for studying the ecology of Soil Microorganisms**. Oxford: Blackwell Scientific Publications. 1971, 116p.

PELCZAR JUNIOR, M.J.; CHAN, E.C.S.; KRIEG, N.R. **Microbiologia: conceitos e aplicações**. 2. ed, v.1. São Paulo: Markron Books, 1996.

PERALTA-ZAMORA, P.; CORDEIRO, G.A.; NAGATA, N. Utilização de regressão multivariada para avaliação espectrofotométrica da demanda química de oxigênio em amostras de relevância ambiental. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 838-841, 2005.

PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of Laboratory Chemicals**. 3.ed. Great Britain: Pergamon Press, 1988.

PIGOT, K.A.; UHLIG. Development of cast urethane elastomers for ultimate properties. **Journal of Chemical e Engineering**, v.5. n.3, p.391, 1960.

PIVA, A.M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico: como fazer da reciclagem um negócio lucrativo**. São Paulo: Artliber Editora, 2004, 111p.

PLÁSTICO EM REVISTA, **Água na fervura**, n. 503, ano 43, p. 70, 2005.

PKHAKADZE, G.; GRIGORIEVA, M.; GLADIR, I.; MOMOT, V. Biodegradable polyurethanes. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.7, p. 265-267, 1996.

PUTZKE, J.; PUTZKE-LOPES, M.T. **Os Reinos dos Fungos**. v. 2. Santa Cruz do Sul: Edunisc, 2002, 829p.

REDDY, G.V.; BABU, R.; KOMARAIHAH, P.; ROY, K.R.R.M.; KOTHARI, I.L. Utilization of banana waste for the production of lignolytic and cellulolytic enzymes by solid substrate fermentation using two *Pleurotus* species (*P. ostreatus* and *P. sajurcaju*). **Process Biochemistry**, v. 38, p.1457-1462, 2003.

REVISTA MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL, **Plastivida discute alternativas para o plásticos pós-consumo**, n. 69, ano 12, p. 60-61, set./out. 2007.

ROCHA, M.A.; DIAS, E.S. **Estudo dos Fungos**. Disponível em: <http://www.estudanet.hpg.ig.com.br/fungos1.htm>. Acesso em: 26 jun. 2004.

RODRIGUES, P.C.; AKCELRUD, L. Networks and blends of polyaniline and polyurethane: correlations between composition and thermal, dynamic mechanical and electrical properties. **Polymer**, v. 44, p. 6891-6899, 2003.

RODRÍGUEZ, E.; NUERO, O.; GUILLÉN, F.; MARTÍNEZ, A.T.; MARTÍNEZ, M.J. Degradation of phenolic and non-phenolic aromatic pollutants by four *Pleurotus* species: the role of laccase and versatile peroxidase. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 36, p. 909-916, 2004.

ROSA, D.S.; GUEDES, C.G.F.; CARVALHO, C.L. Processing and thermal, mechanical and morphological characterization of post-consumer polyolefins/thermoplastic starch blends. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 2, p.551-557, 2007.

ROSA, D. S.; PANTANO FILHO, R. P. **Biodegradação**: um ensaio com polímeros. Itatiba: Moara Editora e Bragança Paulista, 2003. 112 p.

ROSA, D.S.; PANTANO FILHO, R.; CHUI, Q.S.H.; CALIL, M.R.; GUEDES, C.G.F. The biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate), poly- β -(hydroxybutyrate-co-valerate) and poly- ϵ -(caprolactone) in compost derived from municipal solid waste. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 233-237, 2003.

ROSA, D. S.; CHUI, Q. S. H.; PANTANO FILHO, R.; AGNELLI, J.A.M. Avaliação da biodegradação de poli- β -(Hidroxibutirato), poli- β -(Hidroxibutirato-co-valerato) e poli- ϵ -(caprolactona) em solo compostado. **Polímeros**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

RUTKOWSKA, M.; KRASOWSKA, K.; HEIMOWSKA, A.; STEINKA, I.; JANIK, H. Degradation of polyurethanes in sea water. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, p. 233-239, 2002.

SABINO, M.A. Oxidation of polycaprolactone to induce compatibility with other degradable polyesters. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 986-996, 2007.

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S.; PASTOR-BLAS, M.M.; MARTIN-MARTINEZ, J.M.; VILLENAVE, J.J. Properties of elastomeric polyurethanes obtained with ϵ -caprolactone macroglycol. **International Journal Adhesion & Adhesives**, v. 17, p. 155-161, 1997.

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **Internacional Journal Adhesion & Adhesives**, v. 20, p. 291-298, 2000.

SANTERRE, J.P.; LABOW, R.S.; ADAMS, G.A. Enzyme-biomaterial interactions: Effects os biosystems on degradation of polyurethanes. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 27, p. 97-109, 1993.

SANTERRE, J.P.; LABOW, R.S.; DUGUAY, D.G.; ERFLE, D.; ADAMS, G.A. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 28, p. 1187-1199, 1994.

SANTERRE, J.P.; WOODHOUSE, K.; LAROCHE, G.; LABOW, R.S. Understanding the biodegradation of polyurethanes: from classical implants to tissue engineering materials. **Biomaterials**, v.26, p. 7457-7470, 2005.

SANTOS, Y.S. Produção de planta-piloto é exportada para EUA, Alemanha e Japão. **Pesquisa e Insumo da Indústria**, Notícias FIESP/CIESP, <http://www.ipt.br/institucional/imprensa/midia/?ID=260>, abril, 2002.

SANTOS, O.M.; GRISI, B.M. Decomposição da celulose e do folheto em solo de floresta no sul da Bahia: estudo comparativo em áreas queimadas e não queimadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.3, p. 149-153, 1979.

SANTOS, E. M.; ZAWADZKI, S.F. Determinação do parâmetro de solubilidade de poliuretanos de PBLH. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 2, p. 64, 2000.

SASEK, V.; VITASEK, J.; CHROMCOVA, D.; PROKOPOVA, I.; BROZEK, J. ; NAHLIK, J. Biodegradation of synthetic polymers by composting and fungal treatment. **Folia Microbiológica**, v. 51, n. 5, p. 425-430, 2006.

SCOTT, G. Abiotic control of polymer biodegradation. **Polymer Science**, v .5, n. 11, 1997.

SCOTT, G. 'Green' polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, p. 1-7, 2000.

SHEN, J.Y.; PAN, X.Y.; LIM, C.H.; CHAN-PARK, M.B.; ZHU, X. BEUERMAN, R.W. Synthesis, characterization and *in vitro* degradation of a biodegradable photo-Cross-linkbed film from liquid poly(ϵ -caprolactone-co-lactide-co-glycolide) diacrylate. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 376-385, 2007.

SILVA, E.R. **Biodegradação Fúngica de resíduos Agroindustriais para a Produção de Biomassa Microbiana, Enzimas Ligninocelulolíticas e Redução de Fitatos**. 2001. Tese de Doutorado em Ciências de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2001.

SILVA, L. da; RODRIGUES, M.F.; GOMEZ, J.G. Biodiversidade brasileira é fonte de microrganismos produtores de plásticos e elastômeros biodegradáveis. 2001. Disponível em: <http://www.resol.com.br/curiosidades2.asp?id=1724>. Acesso em: 01 jun. 2007, às 09:50h.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan Ltda, 1994. 380p.

SINGH, B.; SHARMA, N. Optimized synthesis and characterization of polystyrene graft copolymers and preliminary assessment of their biodegradability and application in water pollution alleviation technologies. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, n. 5, p. 876-885, 2007.

SIQUEIRA, J.O.; FRANCO, A.A. **Biologia e Tecnologia do Solo**. Lavras: ESAL/FAEPE, 1993. 236p.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos da Química Analítica**. Trad. 8ª edição Norte-americana. São Paulo: Thonson, 2006. 999p.

SOEDA, Y.; TOSHIMA, K.; MATSUMURA, S. Enzymatic synthesis and chemical recycling of poly(carbonate-urethane). **Macromolecular Bioscience**, v.4, p. 721-728, 2004.

SOEDA, Y.; TOSHIMA, K.; MATSUMURA, S. Synthesis and chemical recycling of novel poly(ester-urethane) using an enzyme. **Macromolecular Bioscience**, v.5, 2005.

SOTERO, A.P. **Plásticos Biodegradáveis trazem Melhoria Ambiental**. 2000. Disponível em: <http://www.jorplast.com.br>. Acesso em: 01 jun. 2007, às 10:00h.

SRIDEWI, N.; BHUBADALAN, K.; SUDESH, K. Degradation of commercially important polyhydroxyalkanoates in tropical mangrove ecosystem. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2931-2940, 2006.

STANDARD SPECTRA. **Sadtler Research Laboratories**, Inc, Philadelphia, USA, 19104, 1962, p. 148.

STANKUS, J.J.; GUAN, J.; FUJIMOTO, K.; WAGNER, W.R. Microintegrating smooth muscle cells into a biodegradable elastomeric fiber matrix. **Biomaterials**, v. 27, p. 735-744, 2006.

STARK, S.; KYTOVIITA, M.M. Simulated grazer effects on microbial respiration in a subcritic meadow: implications for nutrient competition between plants and soil microorganisms. **Applied Soil Ecology**, v. 31, p. 20-31, 2006.

STECHER, P. G. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals and Drugs**. Ed. Merck & Co. In. Rahway, New Jersey - USA, 1968.

SURIYAMONGKOL, P.; WESELAKE, R.; NARINE, S.; MOLONEY, M.; SHAH, S. Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants – a review. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 148-175, 2007.

SWIFT, G. Opportunities for Environmentally Degradable Polymers. In: **Degradable polymers, recycling and plastics waste management**. Edited by Ann-Christine Albertsson and Samuel, J. Huang, New York: M. Dekker, p. 49-59, 1995.

TANG, Y.W.; LABOW, R.S.; SANTERRE, J.P. Isolation of methylene dianiline and aqueous-soluble biodegradation products from polycarbonate-polyurethanes. **Biomaterials**, v.24, p. 2805-2819, 2003.

TORTORA, G.J.; FUNKE, B.R.; CASE, C.L. **Microbiologia**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2000.

TRABULSI, L.R. **Microbiologia**. 3. ed. São Paulo: Atheneu, 1999.

TSUJI, H.; SUZUYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters. 1. Poly(caprolactona), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater. **Polymer Degradation and Stability**, v.75, p. 347-355, 2002.

TSUJI, H.; SUZUYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters. 2. Poly(caprolactona), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater. **Polymer Degradation and Stability**, v.75, p. 357-365, 2002.

VASCONCELOS, Y. **Brasileiros criam plástico biodegradável que se decompõe em 45 dias**. Disponível em: <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/index.php?art=3233&bd=1&pg=2&lg>. Acesso em: 25 mai. 2007, às 11:14h.

VILAR, W.D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3.ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004.

VODA, A.; VODA, M.A.; BECK, K.; SCHAUBER, T.; ADLER, M.; DABISCH, T. BESCHER, M.; VIOL, M.; DEMCO; BLÜMICH, B. Segment orientation of thermoplastic polyurethane investigated by ¹H double-quantum NMR. Correlation with thermodynamic and mechanical properties. **Polymer**, v.47, p.2069-2079, 2006a.

VODA, A.; BECK, K.; SCHAUBER, T.; ADLER, M.; DABISCH, T. BESCHER, M.; VIOL, M.; DEMCO; BLÜMICH, B. Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differential scanning calorimetry and rebound resilience. **Polymer Testing**, v.25, p.203-213, 2006b.

VOGELSANGER, N.; FORMOLO, M.C.; PEZZIN, A.P.T.; SCHNEIDER, A.L.S.; FURLAN, S.A.; BERNARDO, H.P.; PEZZIN, S.H.; PIRES, A.T.N.; DUEK, E.A.R. Blendas biodegradáveis de poli(3-hidroxibutirato) / poli(ε-caprolactona): obtenção e estudo da miscibilidade. **Materials Research**, v.6, n.3, p.359-365, 2003.

VOGELSAGER, N.; FURLAN, S.A.; SCHNEIDER, A.L.S.; PIRES, A.T.N.; PEZZIN, S.H.; PEZZIN, A.P.T. Filmes de P(3HB) e PCL: acompanhamento da biodegradação em solo por propriedades térmicas e morfológicas. **Revista Matéria**, v. 9, n. 4, p. 370-377, 2004.

VOLOVA, T.G.; GLADYSHEV, M.I.; TRUSOVA, M.Y.; ZHILA, N.O. Degradation of polyhydroxyalkanoates in eutrophic reservoir. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 4, p. 580-586, 2007.

VOLPONI, J.E.; MEI, L.H.I.; ROSA, D.S. dos. The use the diferencial photocalorimetry to measure the oxidation induction time of isotatic polypropylene. **Polymer Testing**, v. 23, p. 461-465, 2004.

WANG, G.B.; SANTERRE, J.P.; LABOW, R.S. Hight-performance liquid chromatographic separation and tandem mass spectrometric identification of breakdown products associated with the biological hydrolysis of a biomedical polyurethane. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v.698, n. 1-2, p. 69-80, 1997.

WANG, S.; SILVA, L. F.; KLOSS, J.R.; MUNARO, M.; SOUZA, G.I P. de; WADA, M.A.; GOMEZ, J. G. C.; ZAWADZKI, S.F.; AKCELRUD, L. Polycaprolactone based biodegradable polyurethanes. **Macromolecular Symposia**, v. 197, p. 255-264, 2003.

WILLIAMS, C. Article Preview: Batle of the bag. **Magazine**. v. 2464, 2004. Disponível em: <http://www.newscientist.com/article.ns?id=mg18324644.800>. Acesso em: 25 mai. 2007.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEEBERG, I.; DECKWER, W.D.; MÜLLER, R.J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v.44, p.289-299, 2001.

WOO, G. L. Y.; MITTELMAN, M.W.; SANTERE, J.P. Synthesis and characterization of novel biodegradable antimicrobial polymer. **Biomaterials**, v. 21, p. 1235-1246, 2000.

YANG, H.S.; YOON, J.S.; KIM, M.N. Dependence of biodegradability of plastic in compost on the shape of specimens. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 131-135, 2005.

YEGANEH, H.; LAKOURAJ, M.M.; JAMSHIDI, S. Synthesis and properties of biodegradable elastomeric epoxy modified polyurethanes based on poly(ϵ -caprolactone) and poly(ethylene glycol). **European Polymer Journal**, v.41, p. 2370-2379, 2005.

YEGANEH, H.; TALEMI, P.H. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly(ethylene glycol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 480-489, 2007.

ZANIN, M.; MANCINI, S.D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem**. São Carlos: EdUFSCar, 2004. 143p.

ZAWADZKI, S.F. Estudo morfológico de sistemas poliuretânicos. **Seminário de Doutorado**. Rio de Janeiro: IQ-UFRJ, 1993.

ZAWADZKI, S. F. **Síntese e Caracterização de Redes Poliméricas Interpenetrantes de Poliuretano e Poli(metacrilato de metila)**. Rio de Janeiro, 1996. Tese de doutorado em química orgânica - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.

ZHUOHONG, Y.; JINLIAN, H.; YEQU, L.; LOPYAN, Y. The study of crosslinked shape memory polyurethanes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p. 368-372, 2006.

ZIA, K.M.; BHATTI, H.N.; BHATTI, I.A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: a review. **Reactive & Functional Polymers**, v.67, p. 675-692, 2007.

Disponível em: <http://www.basf.com.br/>. Acesso em: 14 mai. 2007, às 15:00h.

Disponível em: <http://www.biocycle.com.br>. Acesso em: 01 dez. 2007, às 13:00h.

Disponível em: www.botit.botany.wisc.edu. Acesso em: 24 nov. 2007, às 20:14h.

Disponível em: <http://www.brasilplast.com.br>. Acesso em: 14 jun. 2007, às 16:50h.

Disponível em: <http://www.estudanet.hpg.ig.com.br/fungos1.htm>. Acesso em: 05 jul. 2007, às 12:13h.

Disponível em: <http://www.jorplast.com.br/jpjun07/notas.htm>. Acesso em: 01 dez. 2007, às 15:40h.

Disponível em: www.nemf.org. Acesso em: 24 nov. 2007, às 20:30h.

Disponível em: <http://www.pgodoy.com/imicsistemi.htm>. Acesso em: 05 jul. 2007, às 12:08h.

Disponível em: <http://www.plastivida.org.br>. Acesso em: 07 dez. 2007, às 17:10h.

Disponível em: <http://www.polyurethanes.com.br>. Acesso em: 18 fev. 2005, às 19:00h.

Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/saco_de_plastico. Acesso em: 14 mai. 2007, às 15:10h.

Disponível em: www.resbrasil.com.br. Acesso em: 14 mai. 2007, às 15:40h.

Disponível em: <http://www.revistapesquisa.fapesp.br>. Acesso em: 25 mai. 2007, às 11:14h.

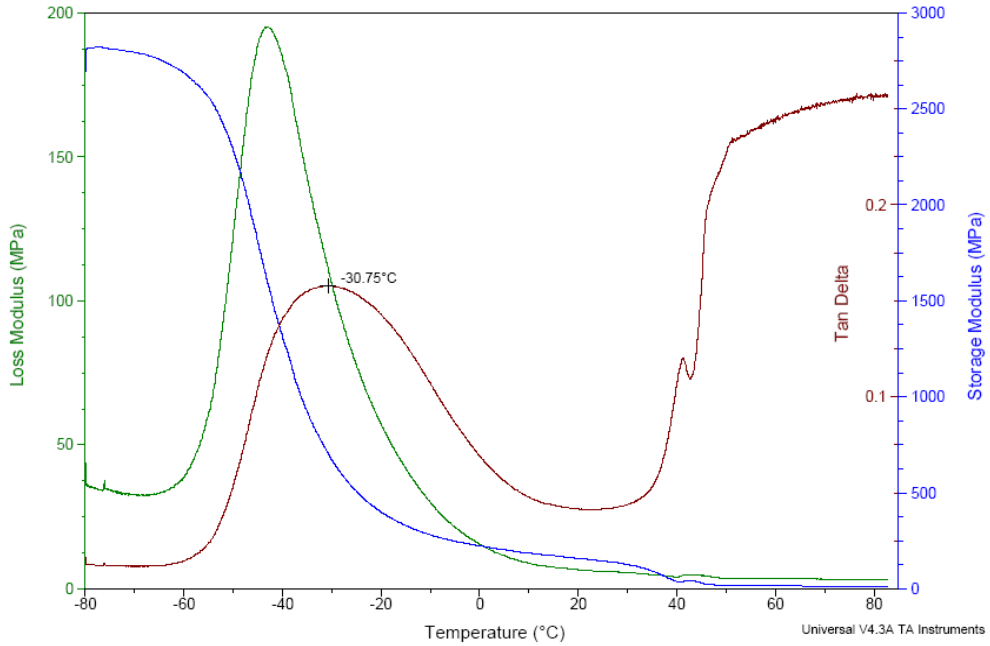
Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em: 24 nov. 2007, às 19:10h.

ANEXOS

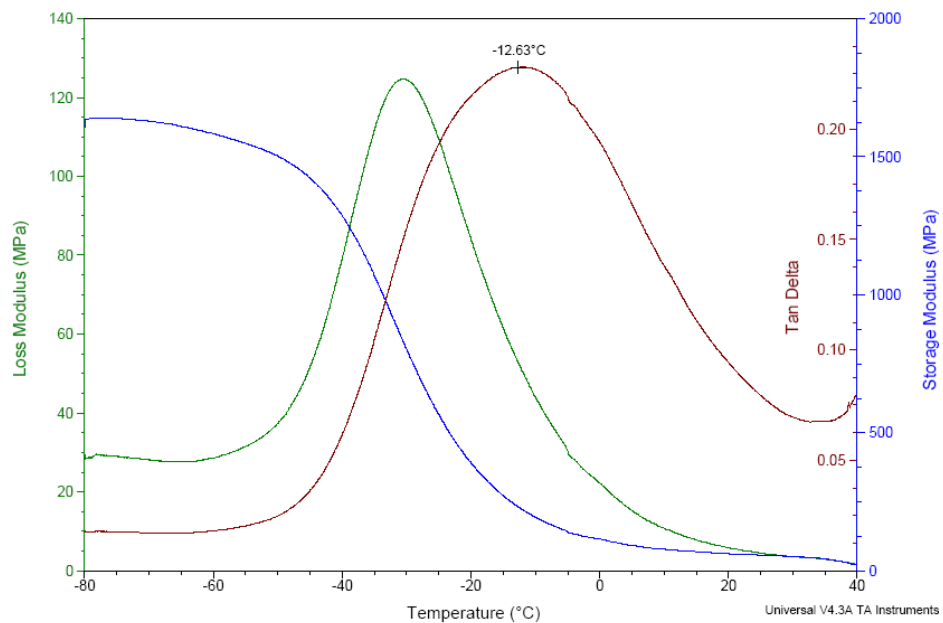
**ANEXO 1 – CURVAS DE ANÁLISE TERMODINÂMICA-MECÂNICA DOS
POLIURETANOS**

CURVAS DE ANÁLISE TERMODINÂMICO-MECÂNICA DOS POLIURETANOS

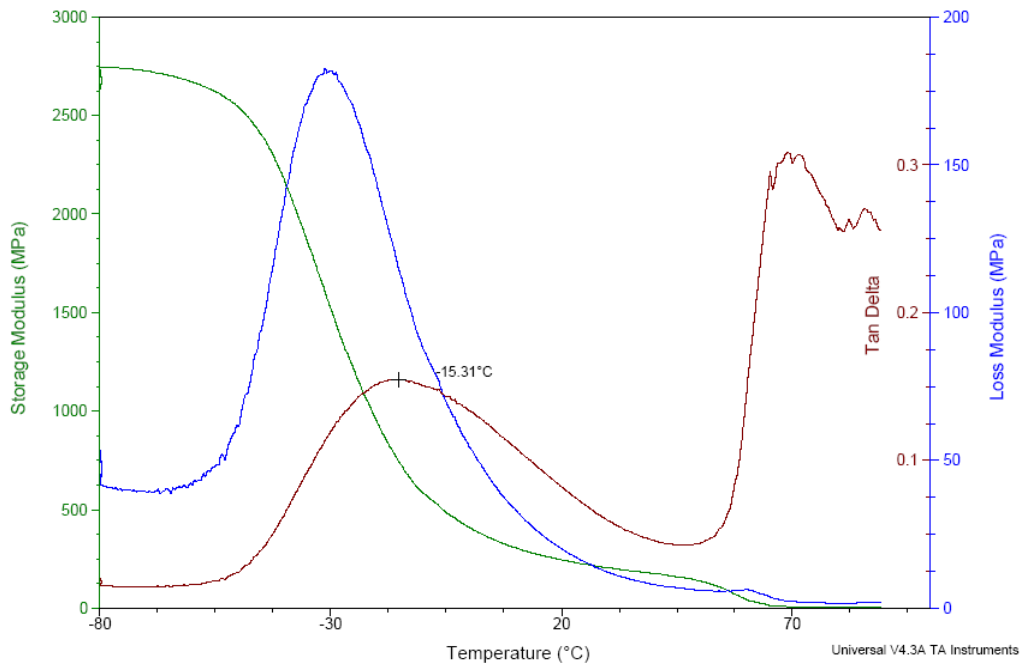
Curva da análise termodinâmico-mecânica para o poliuretano com 1,4-butanodiol e teor de segmento rígido X=11%.



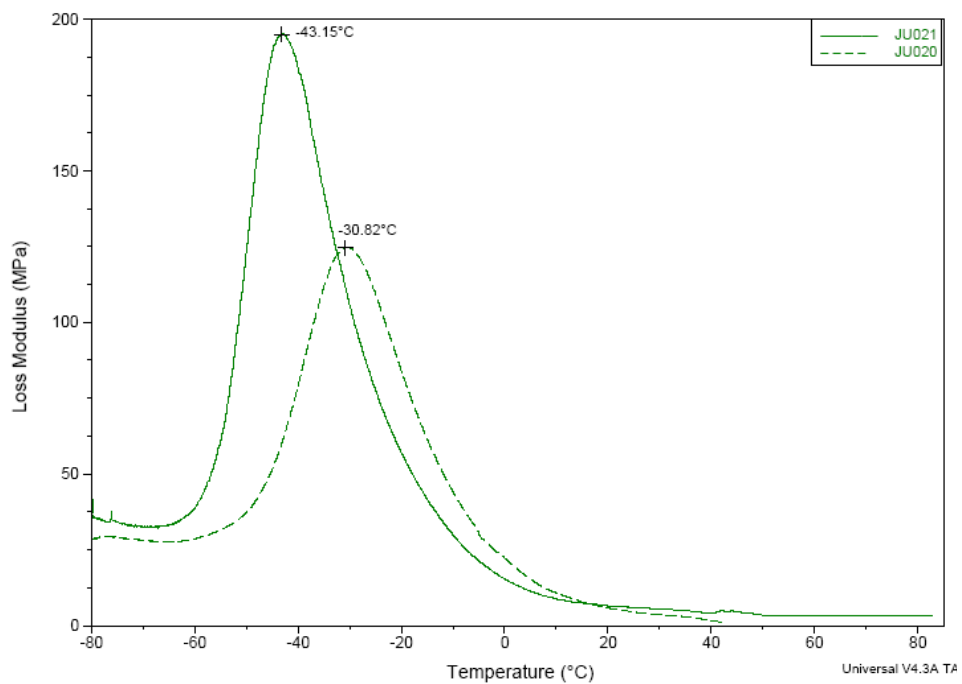
Curva da análise termodinâmico-mecânica para o poliuretano com 1,4-butanodiol e teor de segmento rígido X=21%.



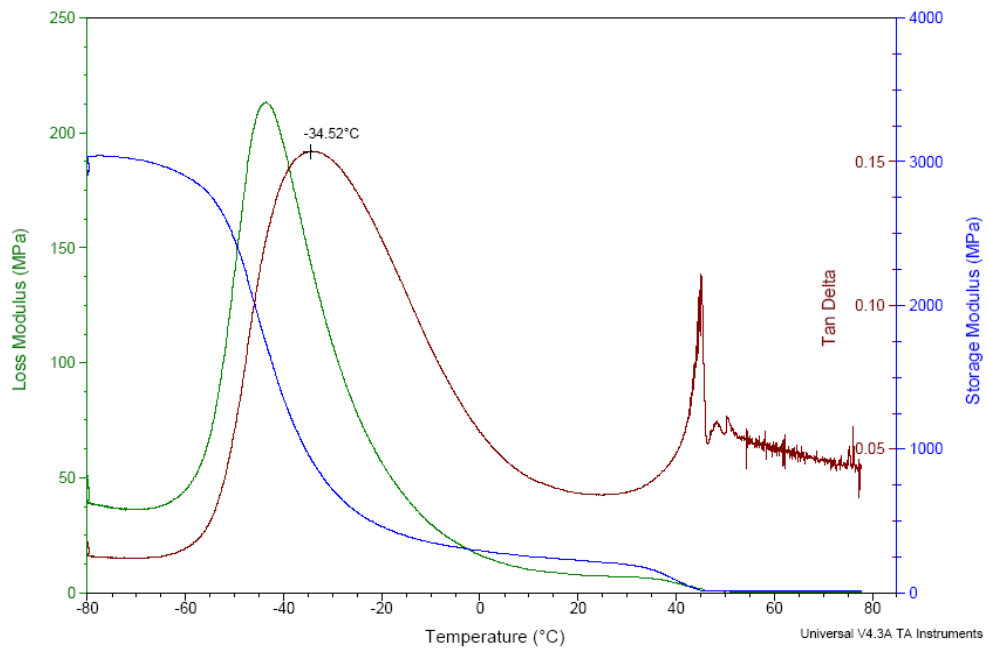
Curva da análise termodinâmico-mecânica para o poliuretano com 1,4-butanodiol e teor de segmento rígido $X=31\%$.



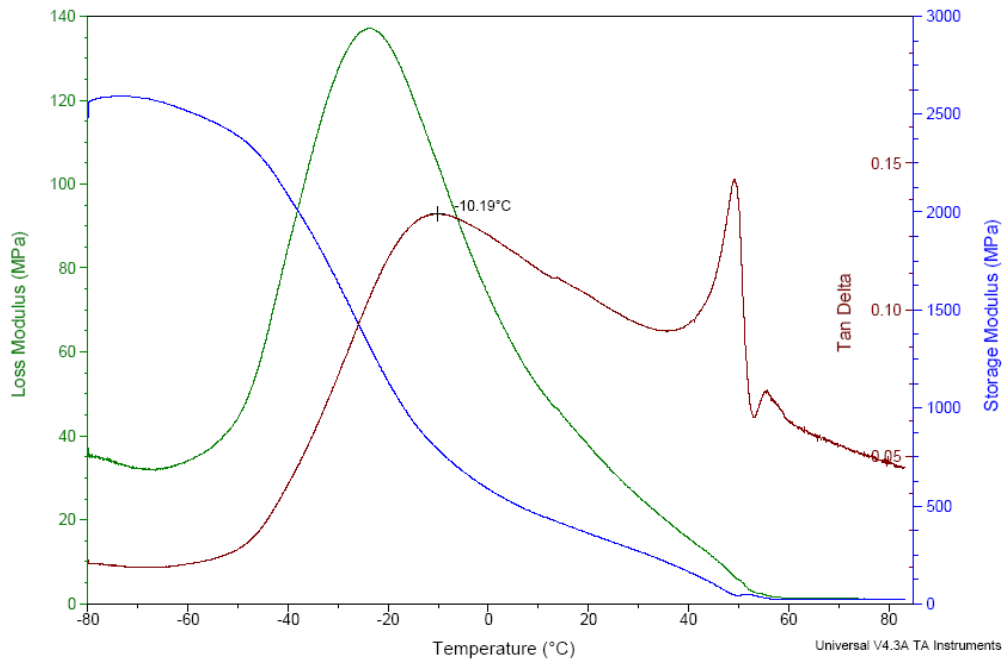
Curva da análise termodinâmico-mecânica para os poliuretanos com 1,4-butanodiol. Valores de T_g pelo módulo de perda (E''), curva 021 Poliuretano com 1,4-butanodiol $X= 11\%$ e curva 020 $X= 21\%$.



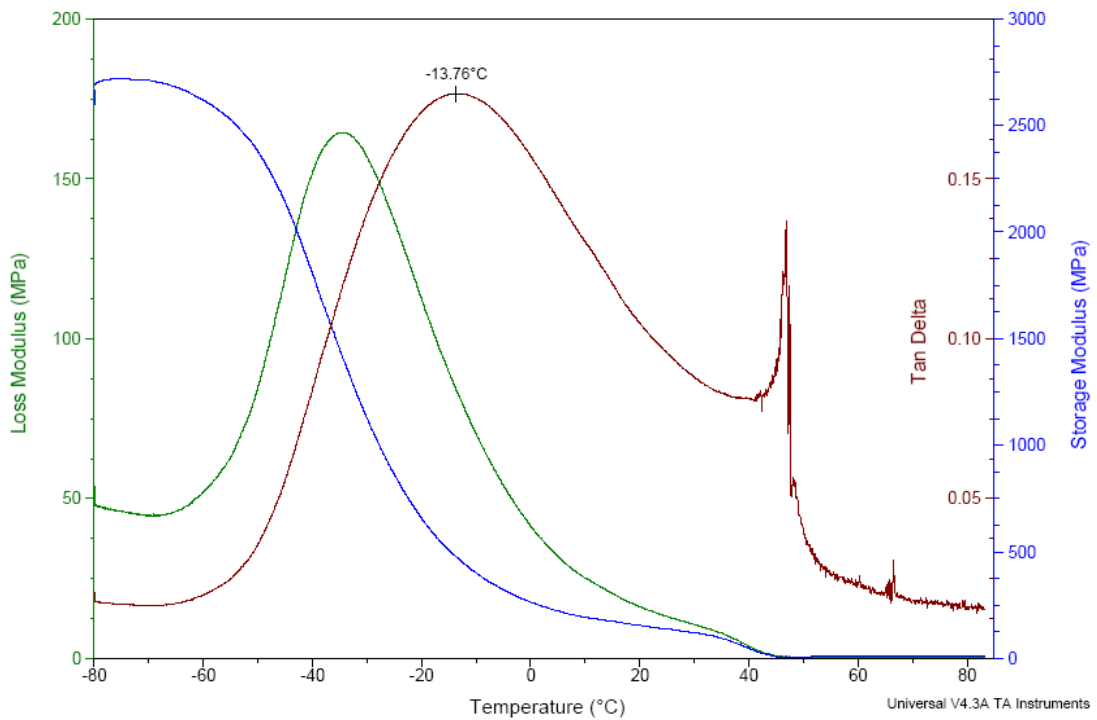
Curva da análise termodinâmico-mecânica para o poliuretano com sacarose e teor de segmento rígido X=11%.



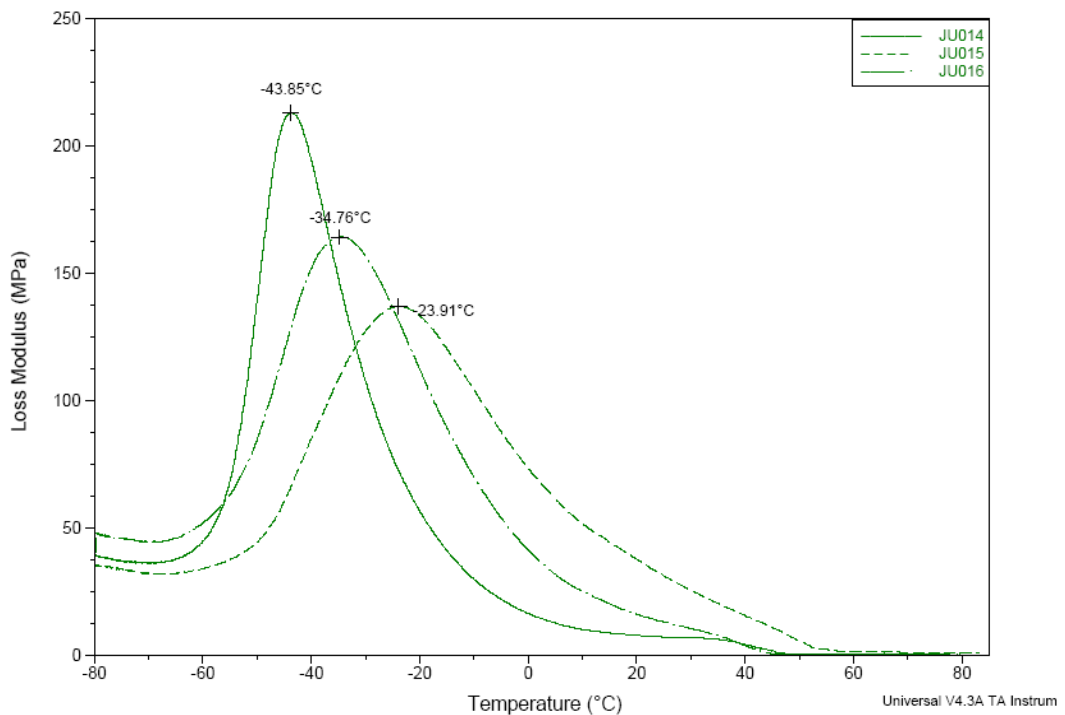
Curva da análise termodinâmico-mecânica para o poliuretano com sacarose e teor de segmento rígido X=21%.



Curva da análise termodinâmico-mecânica para o poliuretano com sacarose e teor de segmento rígido $X=31\%$.

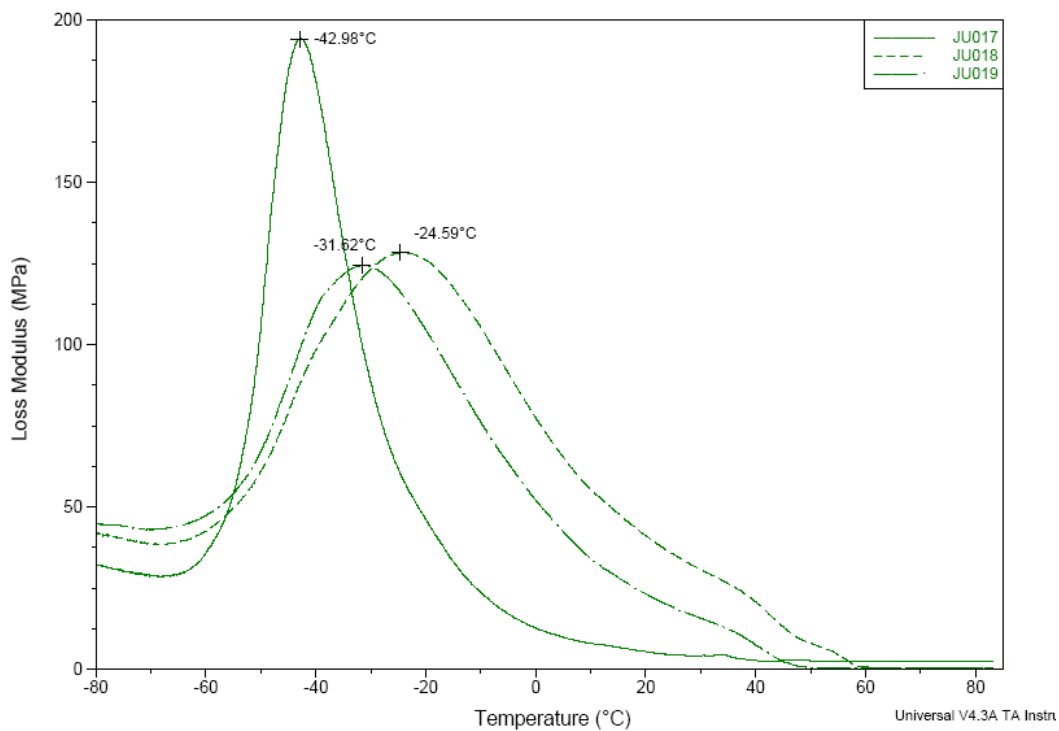


Curva da análise termodinâmico-mecânica para os poliuretanos com sacarose. Valores de T_g pelo módulo de perda (E''), curva 014 Poliuretano com sacarose $X=11\%$; curva 015 $X=21\%$ e curva 016 $X=31\%$.



Curva da análise termodinâmico-mecânica para os poliuretanos com glicose.

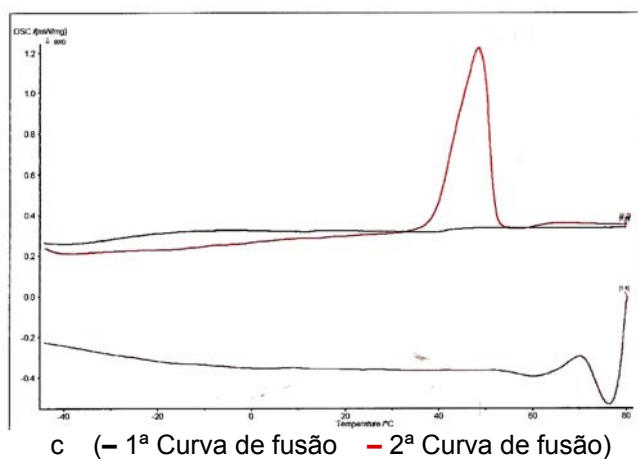
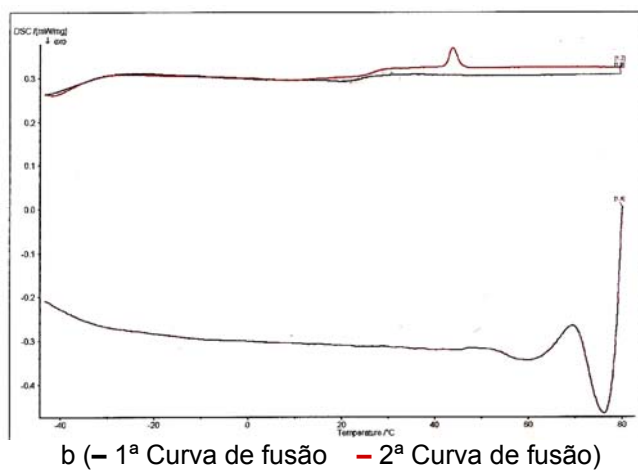
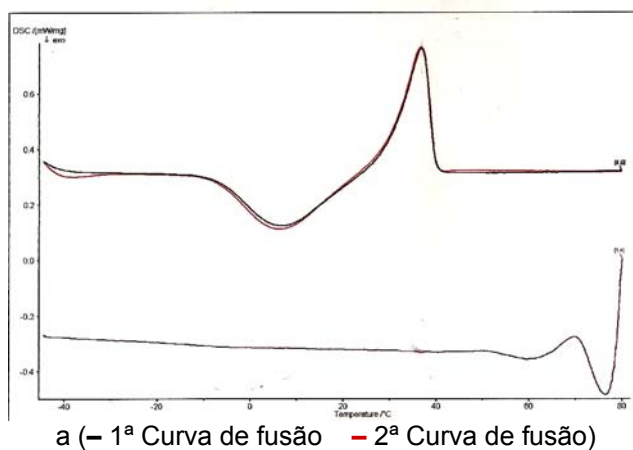
Valores de T_g pelo módulo de perda (E''), curva 017 Poliuretano com sacarose X= 11%, curva 018 X= 21% e curva 019 X= 31%.



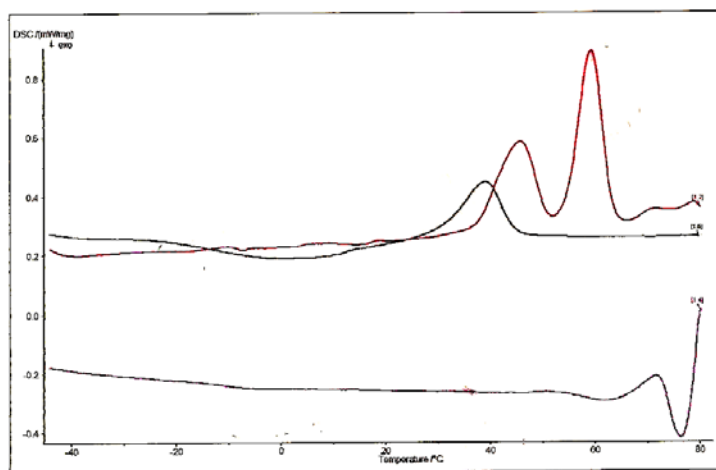
**ANEXO 2 – TERMOGRAMAS OBTIDOS PARA OS POLIURETANOS POR
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

CURVAS DE ANÁLISE EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

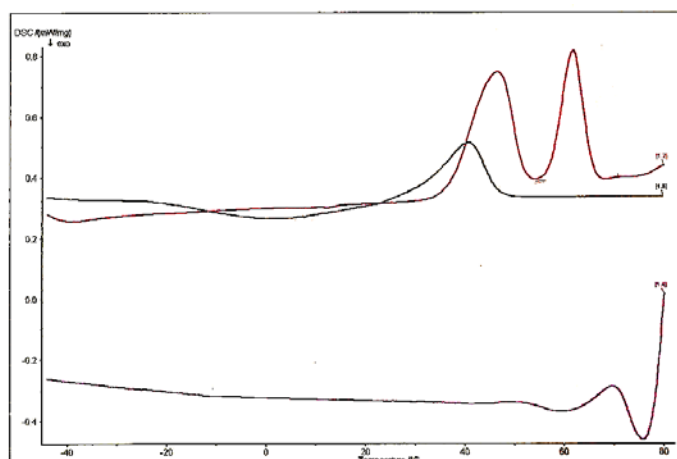
Termogramas obtidos por calorimetria exploratória diferencial para os poliuretanos com 1,4-butanodiol. (a) poliuretanos com teor de segmento rígido de 11%; (b) poliuretanos com teor de segmento rígido de 21% e (c) poliuretanos com teor de segmento rígido de 31%.



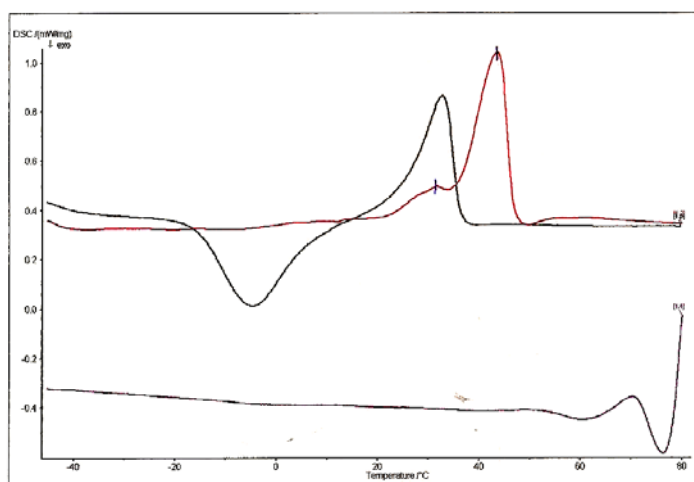
Termogramas obtidos por calorimetria exploratória diferencial para os poliuretanos com glicose. (a) poliuretanos com teor de segmento rígido de 11%; (b) poliuretanos com teor de segmento rígido de 21% e (c) poliuretanos com teor de segmento rígido de 31%.



a (— 1ª Curva de fusão — 2ª Curva de fusão)

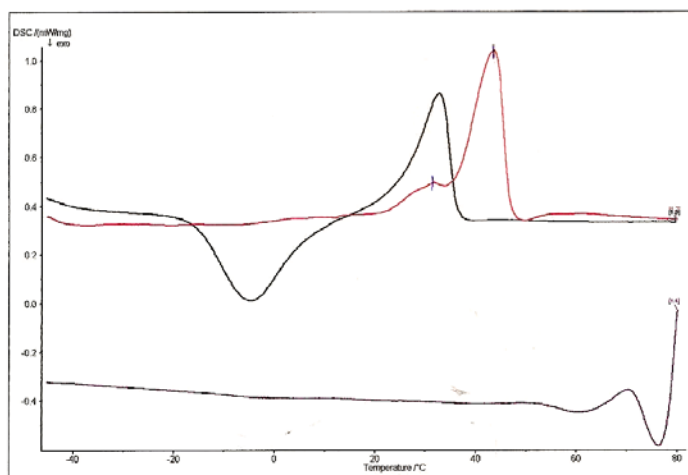


b (— 1ª Curva de fusão — 2ª Curva de fusão)

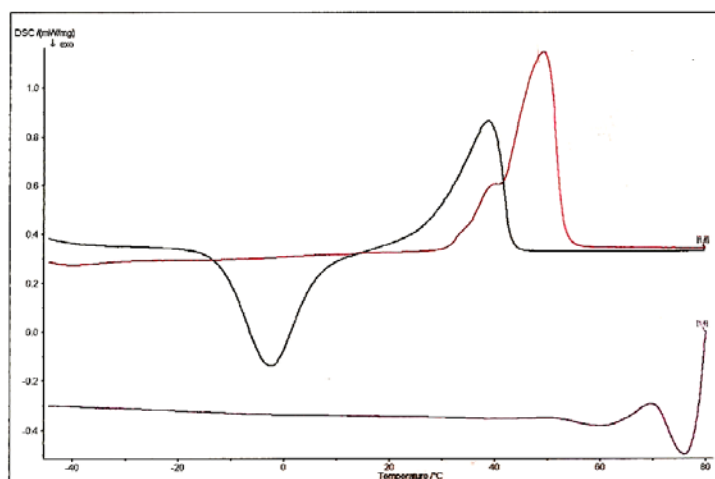


c (— 1ª Curva de fusão — 2ª Curva de fusão)

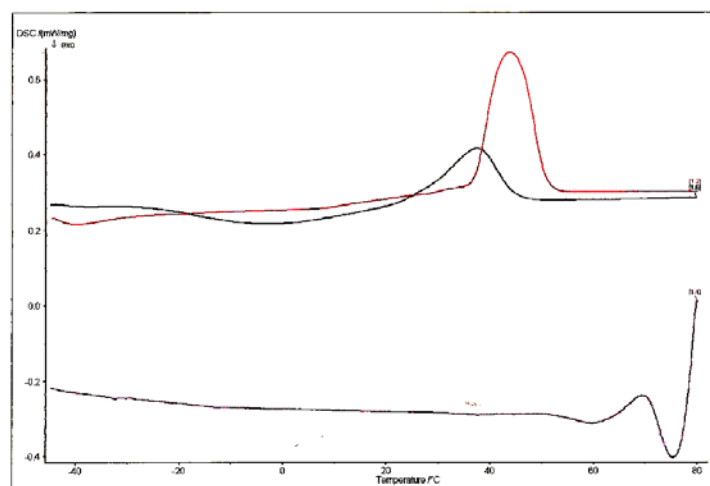
Termogramas obtidos por calorimetria exploratória diferencial para os poliuretanos com sacarose. (a) poliuretanos com teor de segmento rígido de 11%; (b) poliuretanos com teor de segmento rígido de 21% e (c) poliuretanos com teor de segmento rígido de 31%.



a (- 1ª Curva de fusão - 2ª Curva de fusão)



b (- 1ª Curva de fusão - 2ª Curva de fusão)

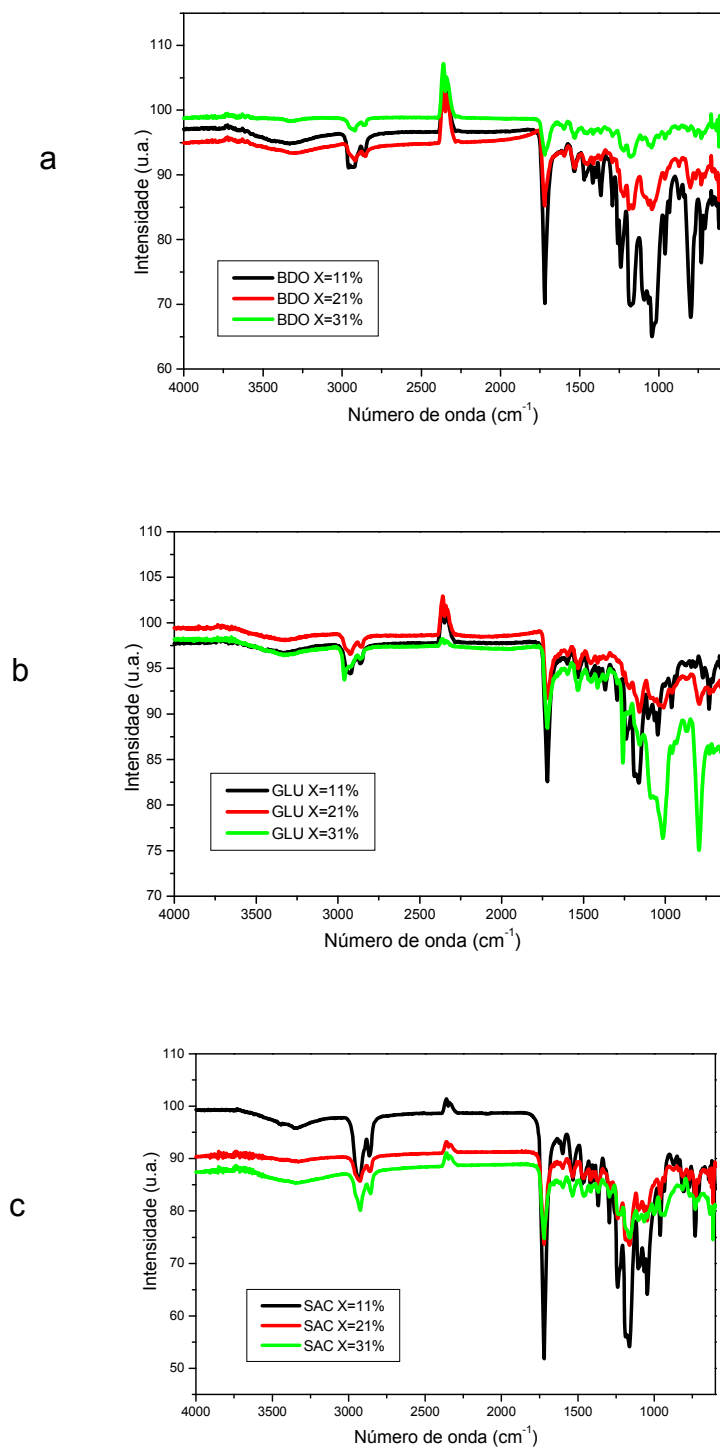


c (- 1ª Curva de fusão - 2ª Curva de fusão)

**ANEXO 3 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO
DOS POLIURETANOS APÓS A BIODEGRADAÇÃO COM
FUNGO *Pleurotus sajor-caju***

ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS POLIURETANOS APÓS A BIODEGRADAÇÃO COM FUNGO *Pleurotus sajor-caju*

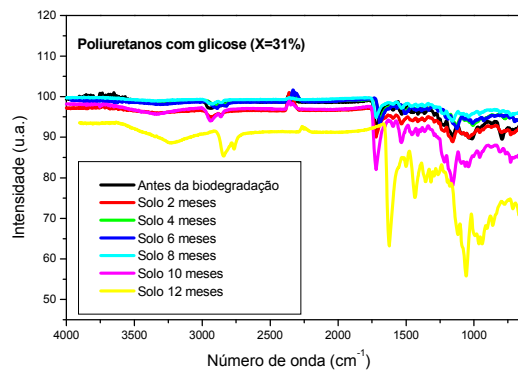
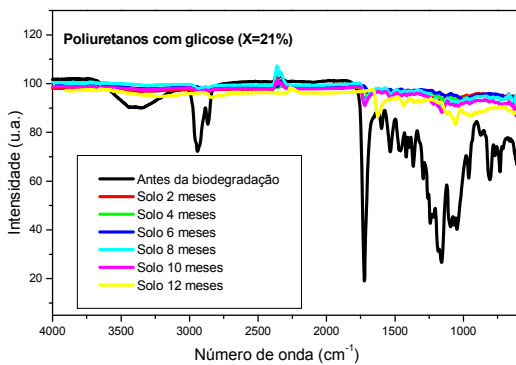
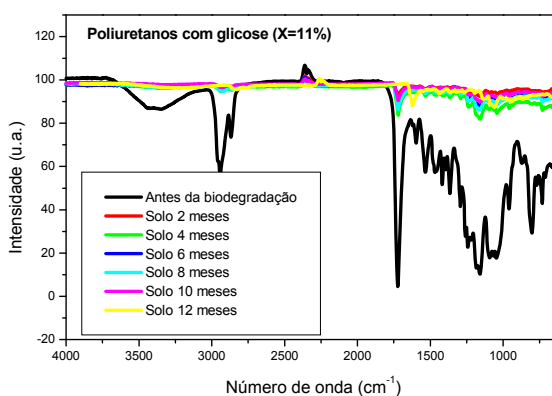
Espectros na região do infravermelho dos poliuretanos, após a biodegradação pelo fungo *Pleurotus sajor-caju* (fase líquida). (a) poliuretanos com 1,4-butanodiol; (b) poliuretanos com glicose e (c) poliuretanos com sacarose.



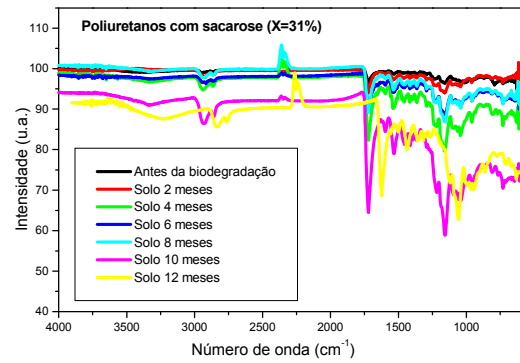
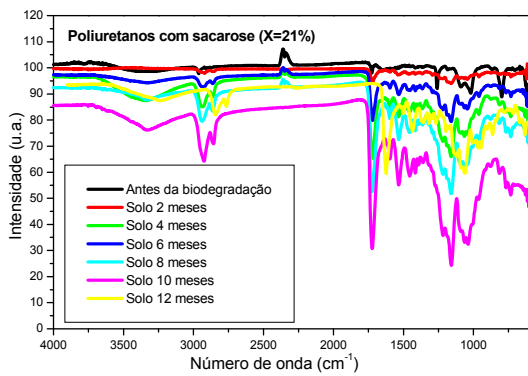
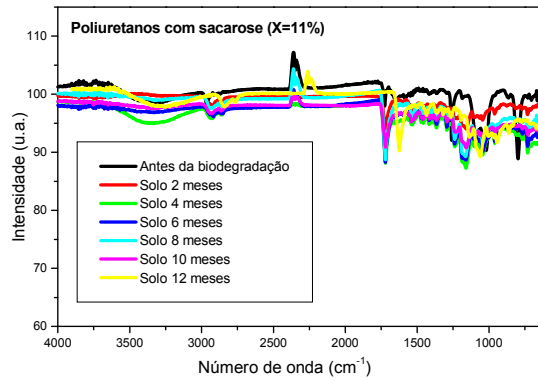
**ANEXO 4 – ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS
POLIURETANOS APÓS A BIODEGRADAÇÃO NO SOLO**

ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS POLIURETANOS APÓS A BIODEGRADAÇÃO NO SOLO

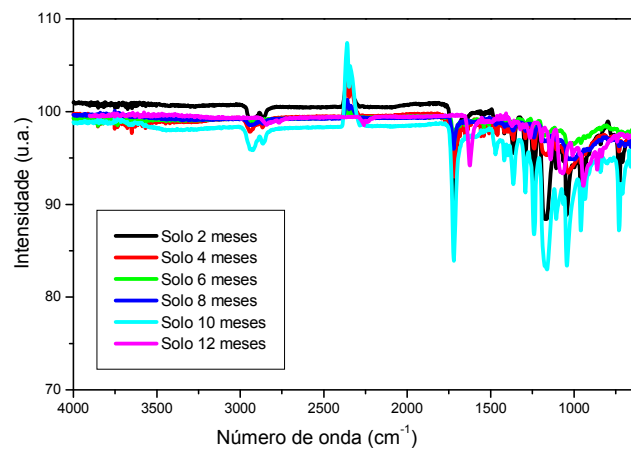
Espectros de infravermelho dos poliuretanos com glicose, após a biodegradação no solo por um ano.



Espectros de infravermelho dos poliuretanos com sacarose, após a biodegradação no solo por um ano.



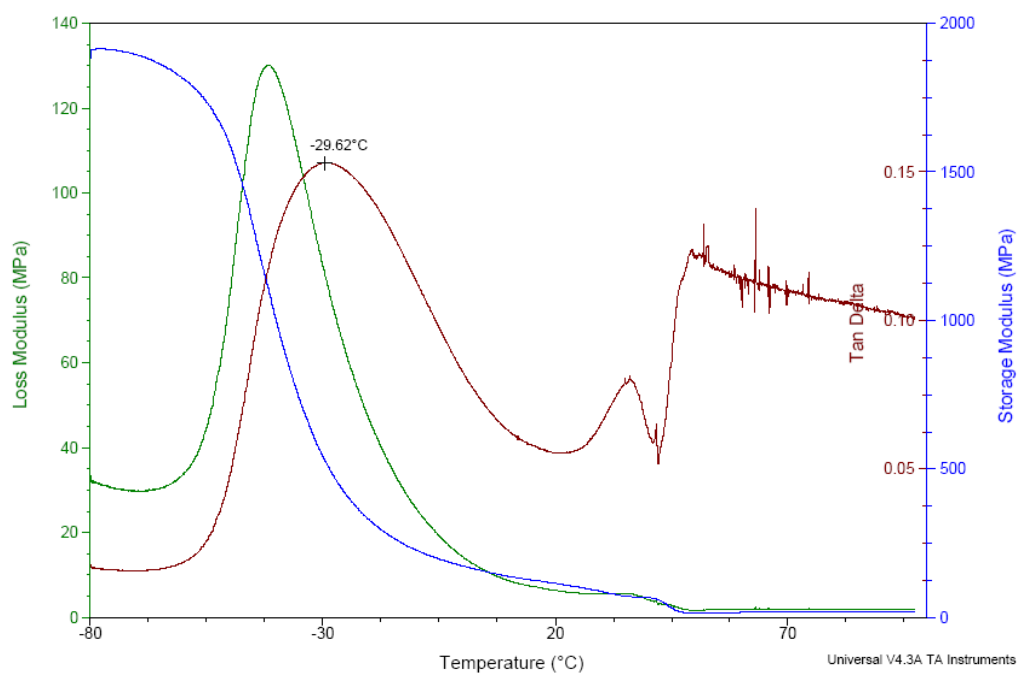
Espectros de infravermelho da poli(ϵ -caprolactona) diol, após a biodegradação no solo por um ano.



**ANEXO 5 – CURVA DE ANÁLISE TERMODINÂMICO-MECÂNICA DOS
POLIURETANOS**

CURVA DE ANÁLISE TERMODINÂMICO-MECÂNICA DOS POLIURETANOS

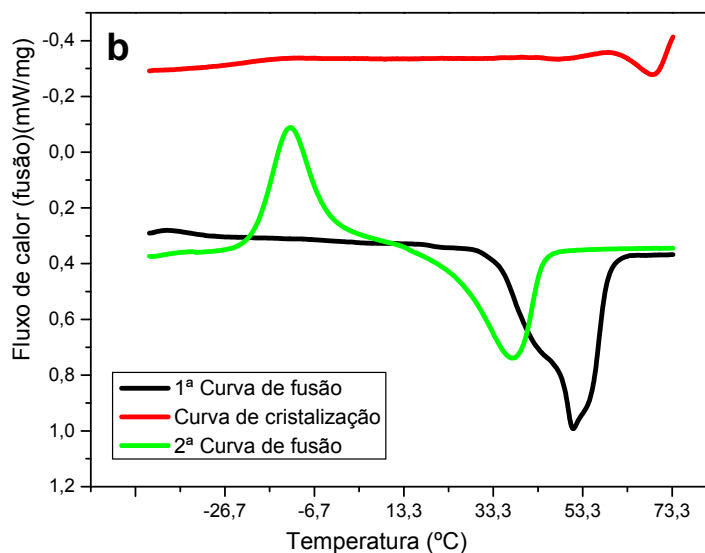
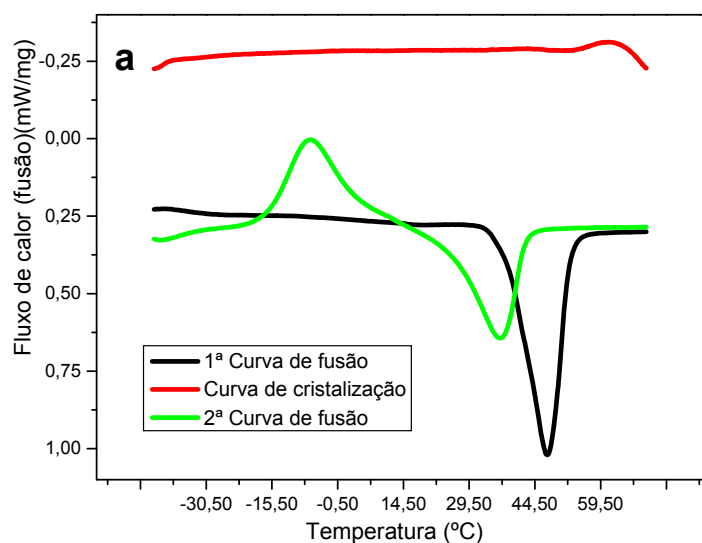
Curvas de análise termodinâmico-mecânica obtidas para o poliuretano com sacarose X=11%, biodegradados no solo por 10 meses.



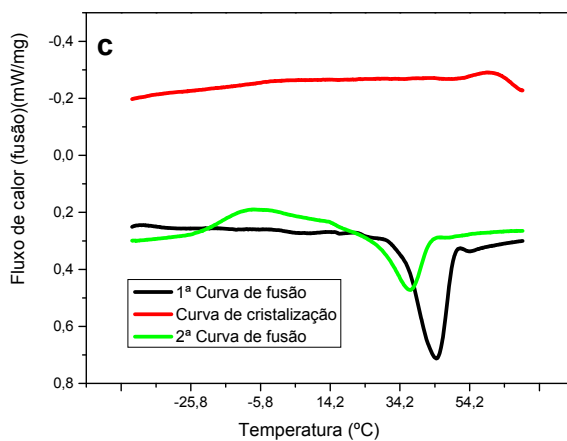
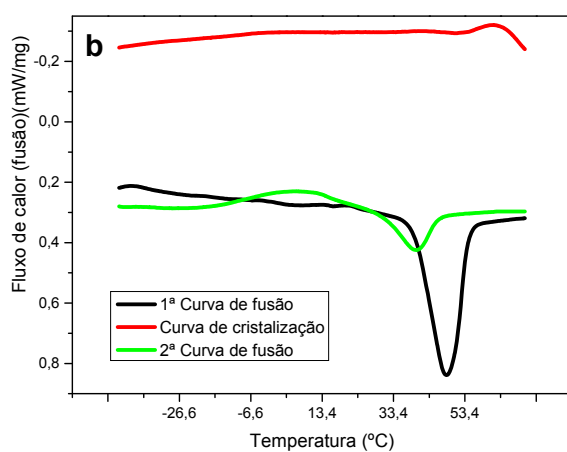
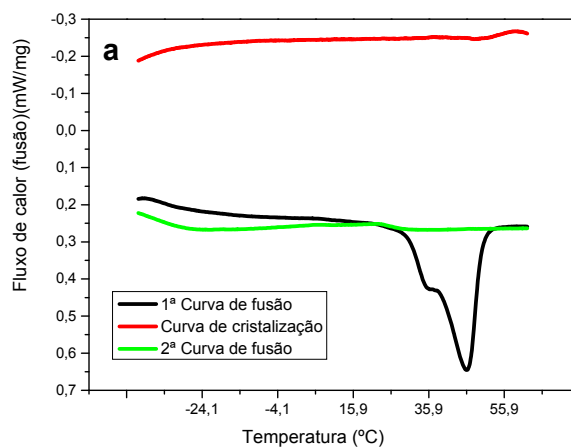
**ANEXO 6 – TERMOGRAMAS OBTIDOS PARA OS POLIURETANOS POR
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

TERMOGRAMAS OBTIDOS PARA OS POLIURETANOS POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

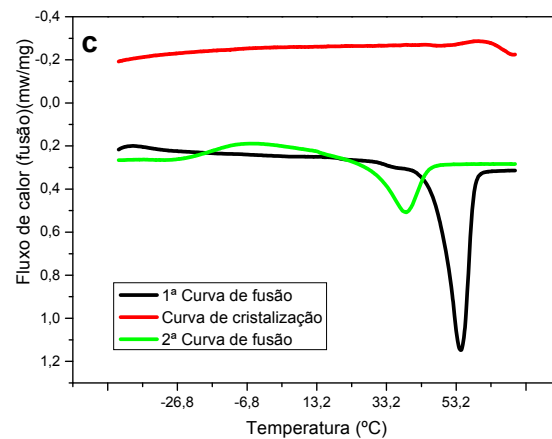
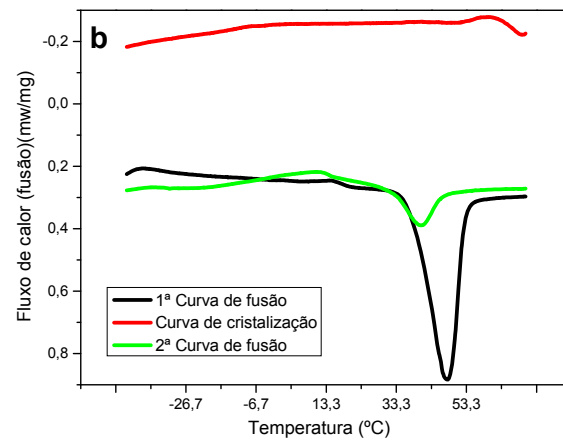
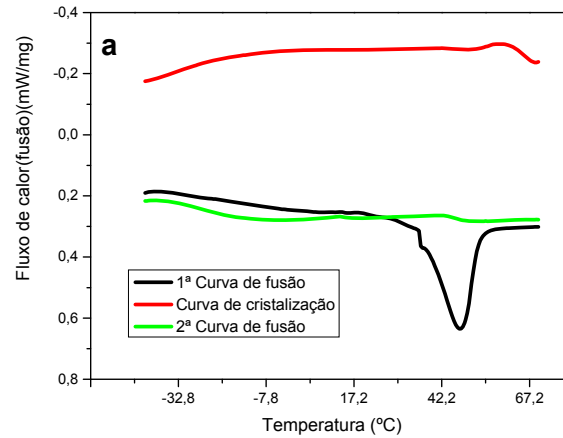
Termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória dos poliuretanos com 1,4-butanodiol biodegradados no solo (2 meses). (a) Teor de segmento rígido (X) de 21% e (b) X=31%.



Termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória dos poliuretanos com glicose, biodegradados no solo (2 meses). (a) Teor de segmento rígido (X) de 11%; (b) Teor de segmento rígido (X) de 21% e (c) Teor de segmento rígido (X) de 31%.



Termogramas obtidos por calorimetria diferencial exploratória dos poliuretanos com sacarose, biodegradados no solo (2 meses). (a) Teor de segmento rígido (X) de 11%; (b) Teor de segmento rígido (X) de 21% e (c) Teor de segmento rígido (X) de 31%.



ANEXO 7 – PRODUÇÃO CIENTÍFICA

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

✓ Trabalhos apresentados em reunião científica

“Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ϵ -caprolactona) com extensor butanodiol” – 2º Congresso em Ciência de Materiais do Mercosul SULMAT 2004 – Joinville/SC, setembro/04.

“Polyurethanes prepared from poli(ϵ -caprolactone)diol and polyfunctional chain extenders: thermal and morphological study” - X International Macromolecular Colloquium – Gramado/RS, abril/05.

“Avaliação da biodegradabilidade de poliuretanos à base de poli(ϵ -caprolactona) pelo fungo *Pleurotus sajor-caju*” – 8º Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia/SP, novembro/05.

“Polyurethanes elastomers based on poli(ϵ -caprolactone)diol: biodegradation evaluation” – World Polymer Congress and 41st International Symposium on Macromolecules – Rio de Janeiro/RJ, julho/06.

“Soil degradation study of polyurethanes elastomers based on poli(ϵ -caprolactone) diol” – XI International Macromolecular Colloquium / 6º International Symposium of Natural Polymers and Composites – Gramado/RS, abril/07.

“FTIR: uma ferramenta promissora na avaliação da biodegradação de poliuretanos” – 9º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campina Grande/PB, outubro/07.

“Poliuretanos elastoméricos à base de poli(ϵ -caprolactona)diol: estudo da biodegradação no solo” – XV Encontro de Química da Região Sul – Ponta Grossa/PR, novembro/07.

✓ **Artigo publicado em co-autoria**

“Use of recycled polystyrene with polyurethane in polymer network compositions”

André Leonardo Leite, Juliana Kloss, Eduardo Marques Trindade, Ronilson Vasconcelos Barbosa, Antônio Reinaldo Cestari, Eunice Fragoso e Sônia Faria Zawadzki.

Journal Applied Polymer Science, 2007.

✓ **Trabalhos apresentados em reunião científica em co-autoria**

“Utilização de poliestireno reciclado na composição com poliuretano” – XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT – Porto Alegre/RS, novembro/04.

“Evaluation of polyurethane elastomers properties reinforced with polystyrene” – 10th International Seminar on Elastomers - ISE 2005 – Rio de Janeiro, abril/05.

“Da indústria química aos materiais plásticos e plastificados: uma abordagem geral” – 9º Congresso Brasileiro de Polímeros – Campina Grande, outubro/07.