

Estudo da Influência de Argilas Organofílicas no Processo de Biodegradação do PLA

Patrícia Moraes Sinohara Souza, Ana Rita Morales, Lucia Helena Innocentini Mei
Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP

Maria Aparecida Marin-Morales
Departamento de Biologia, Instituto de Biociências, UNESP

Resumo: Neste estudo, foram preparados, pelo método de intercalação do fundido, nanocompósitos de PLA com as argilas organofílicas Cloisite 20A e Cloisite 30B. A influência das argilas no processo de biodegradação do PLA foi avaliada com base no método de respirometria. A incorporação da argila Cloisite 20A praticamente não alterou a curva de mineralização do PLA. O nanocompósito com Cloisite 30B, por sua vez, apresentou um comportamento distinto, indicando um atraso no processo de biodegradação do polímero neste material. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios X, Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial Exploratória. A caracterização dos materiais indicou uma estrutura possivelmente intercalada dos nanocompósitos, bem como a redução da estabilidade térmica e um pequeno aumento no grau de cristalinidade, em relação ao polímero puro.

Palavras-chave: *Poli(ácido láctico), nanocompósitos, biodegradação.*

Study of the Influence from Organoclays on the Biodegradation Process of PLA

Abstract: In this study nanocomposites of PLA and organoclays Cloisite 20A and Cloisite 30B were prepared by melt intercalation. The influence from the organoclays on the biodegradation of PLA was evaluated based on the respirometry method. The incorporation of clay Cloisite 20A did not change the mineralization curve of PLA. The nanocomposite with Cloisite 30B, on the other hand, presented a different behavior, indicating a delay in the polymer biodegradation. The materials were characterized by X-ray Diffraction, Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry. The materials characterization indicated nanocomposites with an intercalated structure as well as reduced thermal stability and a slight increase in the degree of crystallinity compared to the pure polymer.

Keywords: *Poly(lactic acid), nanocomposites, biodegradation.*

Introdução

Entre os polímeros biodegradáveis, o poli (ácido láctico) - PLA é considerado um material muito promissor. O PLA é um poliéster produzido por síntese química a partir de ácido láctico, obtido por fermentação bacteriana de glicose extraída do milho^[1]. A produção deste polímero é potencialmente vantajosa pelo baixo consumo energético, associado ao baixo custo^[2]. Atualmente, a principal aplicação do PLA (cerca de 70%) está no ramo de embalagens^[3].

Diante da relevância da aplicação de PLA na produção de embalagens, destacam-se as melhorias de propriedades de barreira a gases. Alguns estudos reportados na literatura relatam uma eficiente redução de permeabilidade a oxigênio, dióxido de carbono e vapor d'água, como consequência da incorporação de camadas de argila organofílica na matriz de PLA^[4-11]. Este efeito positivo reflete a habilidade das partículas de argilas atuarem como elementos de barreira, que forcem o permeante a percorrer um caminho mais tortuoso através do nanocompósito^[12]. Diferentes tipos de argilas organofílicas comerciais, como Cloisite 20A e Cloisite 30B, têm sido utilizados em nanocompósitos de PLA^[10,13,14].

A degradação do PLA em solo é muito lenta^[15]. Por outro lado, o PLA pode ser facilmente degradado em ambiente de compostagem, no qual é hidrolisado em pequenas moléculas (oligômeros, dímeros e monômeros), após 45-50 dias em temperaturas entre 50-60 °C^[16]. A compostagem tem sido indicada como uma importante alternativa para disposição de embalagens de PLA, uma vez que as condições do processo (principalmente temperatura e umidade) favorecem a degradação hidrolítica deste polímero. Segundo a norma ASTM D6400-12^[17] *plástico compostável* é um

[...] plástico que sofre degradação por processos biológicos durante a compostagem, produzindo dióxido de carbono, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente com outros materiais compostáveis conhecidos, e que não deixa resíduos visualmente distinguíveis ou resíduos tóxicos.

Há pouca informação na literatura a respeito da influência de argilas organofílicas sobre o processo de biodegradação de poliésteres durante a compostagem. Com base na avaliação da desintegração de amostras (análise visual e perda de massa) e da redução do

peso molecular, algumas hipóteses têm sido propostas. Se por um lado, tem-se uma possível melhoria da biodegradabilidade em presença de argilas organofílicas, atribuída à presença de grupos hidroxilas nas camadas de silicatos, o que poderia acelerar o processo de degradação hidrolítica^[18,19], pode também ocorrer uma degradação mais lenta por hidrólise, devido ao caráter impermeável das argilas, que atuaria como barreira, decorrente da penetração mais lenta de água na matriz polimérica^[20].

A influência das argilas no processo de biodegradação tem sido abordada na literatura com um maior enfoque na etapa de degradação hidrolítica, com pouca discussão acerca da atividade biológica envolvida no processo. Destaca-se, neste contexto, a importância de se quantificar o grau de mineralização, que é dado pela proporção de gás CO₂ efetivamente acumulado, gerado devido à biodegradação da amostra testada, considerando-se o conteúdo teórico de CO₂ do material^[21]. Alguns estudos que avaliaram a biodegradação por este parâmetro indicaram um aumento da taxa de mineralização do PLA em nanocompósitos com argilas organofílicas, em comparação ao polímero puro^[6,22]. No entanto, em alguns casos, não houve alteração significativa das curvas de mineralização do PLA, após o preparo dos nanocompósitos^[6,23].

A avaliação da biodegradação pela determinação de CO₂ liberado (também conhecida por respirometria) tem sido muito difundida e está presente em diversas normas preconizadas por organizações de padronizações como o Comitê Europeu de Normas (CEN), a Organização Internacional de Normas (ISO), a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) e o Instituto Alemão de Normas (DIN)^[24]. Entre as normas mais amplamente utilizadas estão a ASTM D5338 e ISO 14855, segundo as quais os materiais em teste são incubados em biorreatores com misturas de composto a 58 °C por 45 dias, sendo que este período pode ser estendido por até no máximo 180 dias^[21]. Ressalta-se a importância dessas normas em auxiliar na investigação da influência das argilas organofílicas sobre a biodegradação de polímeros.

Diante da importância da compostagem como proposta de destinação final para biopolímeros, este estudo visa avaliar a influência das argilas organofílicas no processo de biodegradação do PLA em condições de compostagem, bem como caracterizar nanocompósitos de PLA e montmorilonita organofílica.

Parte Experimental

Foram utilizados, na preparação de nanocompósitos, *pellets* de PLA (Natureworks-grade 4042D, de densidade 1,24 g/cm³ e teor de D-ácido láctico de 4,25±0,55%). As argilas organofílicas utilizadas foram Cloisite 20A e Cloisite 30B (Southern Clay), cujos agentes modificadores são dialquildimetilamônio e alquilmetil-bis-hidroxiethylamônio, respectivamente. Os nanocompósitos foram preparados com a incorporação de 5% das argilas Cloisite 20A (PLA/CLO20A) e Cloisite 30B (PLA/CLO30B).

A preparação dos nanocompósitos foi realizada mediante a técnica de intercalação do fundido, utilizando um misturador de alto cisalhamento do tipo Draht MH,

modelo MH100. Os *pellets* de PLA, sem a presença de argila, também foram submetidos a este processo, para a obtenção da amostra do polímero puro. Após o processamento, os materiais foram prensados a 210 °C e, em seguida, resfriados também sob compressão, sendo obtidas amostras de espessura em torno de 0,5 mm. Foi utilizada, nesta etapa, uma prensa MH, modelo Q/FMot8ton.

Para o estudo da estrutura obtida na preparação dos nanocompósitos, foi realizada a análise de Difração de Raios-X (DRX) em um equipamento Rigaku, modelo Multiflex, com varredura na faixa de 1,3° a 50° (2θ), radiação de Kα do Cu (λ = 1,54Å), tensão de 40kV e corrente 20 mA. A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por Análise Termogravimétrica (TGA), em um equipamento TA Instruments, modelo SDT 2960, a uma taxa fixa de 10 °C/min, na faixa de 20 °C a 900 °C sob fluxo de nitrogênio. A determinação da cristalinidade das amostras foi realizada mediante análise de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), sendo utilizado um equipamento da marca TA Instruments, modelo DSC Q-100, sob atmosfera inerte de argônio, com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram aquecidas de 25 °C a 270 °C.

Para determinar o grau de cristalinidade (X_c) da amostra, o calor adicional absorvido pelos cristallitos formados durante o aquecimento (cristalização a frio), ΔH_{cc}, foi subtraído do calor endotérmico total (ΔH_m)^[25]. A Equação 1 foi utilizada para o cálculo e foi considerado o valor de 93 J/g para ΔH_m^o (entalpia correspondente à fusão de PLA 100% cristalino), estabelecido por Fischer et al.^[26]. A equação também considera o teor de PLA presente em cada amostra (w), assumido em 95% neste estudo.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^o} \times \frac{100}{w} \quad (1)$$

A liberação de CO₂ foi avaliada pelo método proposto na norma ISO14855-2^[27]. No ensaio, foram utilizados cinco biorreatores para as amostras de PLA, PLA/CLO20A, PLA/CLO30B com área de 1 cm² e 0,5 mm de espessura, o composto orgânico puro (branco) e celulose microcristalina em pó (controle positivo). Em cada biorreator foram adicionados 60 g de composto orgânico (em massa seca), 320 g de areia e 10 g de cada amostra. Uma representação esquemática do sistema para um único biorreator está indicada na Figura 1. Sistema similar foi descrito por Kale et al.^[28].

No início do sistema, um compressor de ar produz o fluxo, o qual é em seguida distribuído para os diferentes biorreatores. O ar passa primeiramente por uma solução de NaOH e uma coluna contendo cal sodada, o que torna o ar livre de CO₂. Em seguida, tem-se um filtro (10 μm) que retém sólidos em suspensão. O ar passa, então, por um frasco borbulhador de água deionizada, que tem a função de repor parte da umidade do composto ao longo do ensaio. Um aquecedor mantém a temperatura de 58 °C na mistura do biorreator, que é monitorada por um termostato. O ar passa pelo biorreator, por um eliminador de amônia (H₂SO₄) e segue para remoção de umidade na

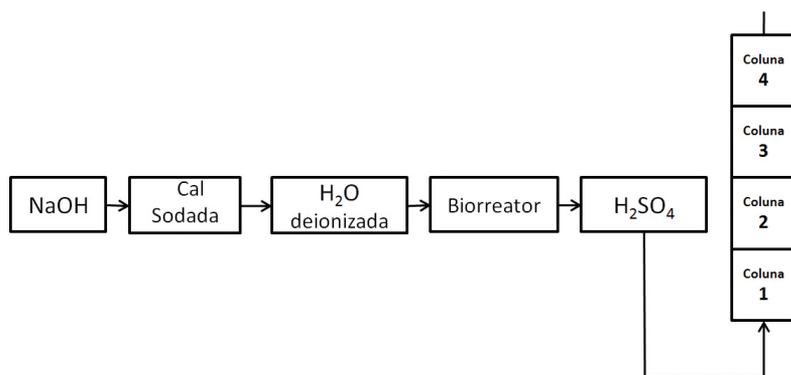
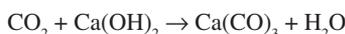
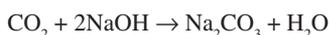


Figura 1. Esquema do aparato para quantificação da taxa de mineralização.

coluna 1 (sílica gel) e na coluna 2 (sílica gel e cloreto de cálcio) do aparato.

A coluna 3, cuja composição consiste em cal sodada, retém o CO_2 e libera água, como descrito nas reações:



A água liberada é, então, retida na coluna 4, que contém sílica gel e cloreto de cálcio. O CO_2 liberado pela biodegradação das amostras de cada biorreator foi medido pelo ganho de massa nas colunas 3 e 4 do sistema. As medidas de massa destas colunas foram realizadas com uma frequência semanal.

Para o cálculo da percentagem de mineralização referente a cada biorreator foi utilizada a Equação 2:

$$\text{Mineralização}(\%) = \frac{\sum(\text{CO}_2)_T^t - \sum(\text{CO}_2)_B^t}{\text{TCO}_2} \times 100 \quad (2)$$

Onde: $\sum(\text{CO}_2)_T^t$: é a quantidade acumulada de CO_2 , em gramas, envolvida nos biorreatores com composto e amostras entre o início do teste e o tempo t; $\sum(\text{CO}_2)_B^t$: é a quantidade acumulada de CO_2 , em gramas, envolvida no biorreator com composto orgânico puro (branco) entre o início do teste e o tempo t; TCO_2 : é a quantidade teórica de CO_2 , em gramas, nas amostras.

A quantidade teórica de CO_2 foi quantificada segundo a Equação 3:

$$\text{TCO}_2 = m \times w \times \frac{44}{12} \quad (3)$$

Onde: m: massa do material, em gramas, utilizada no teste; w: teor de carbono da amostra (%); 12 e 44 são as massas atômica e molecular do carbono e do CO_2 , respectivamente.

O teor de carbono nas amostras (w) foi determinado mediante análise elementar, realizada em duplicata, em uma unidade *Perkin-Elmer CHN 2400*. Os valores médios encontram-se indicados na Tabela 1.

Os parâmetros quantificados para caracterização do composto orgânico utilizado (Matéria Orgânica, Nitrogênio, umidade e pH), bem como as metodologias empregadas estão descritas na Tabela 2. O teor de carbono orgânico foi estimado conforme proposto por Kiehl^[29],

Tabela 1. Teor de carbono nas amostras utilizadas no ensaio de biodegradação.

Amostras	% C
PLA	50
PLA/Cloisite 20A	49
PLA/Cloisite30B	49
Celulose microcristalina	42

Tabela 2. Características do composto orgânico.

Parâmetros	Resultados
Carbono orgânico	225,8 g/Kg
Nitrogênio	15,6 g/Kg
Relação C/N	14,5
Umidade	51,5 %
pH	7,2

dividindo-se o teor de matéria orgânica pelo fator de conversão de 1,8.

Resultados e Discussão

Caracterização dos nanocompósitos

A Figura 2 representa os difratogramas das argilas Cloisite 20A e Cloisite 30B, e os respectivos nanocompósitos de PLA.

O aumento da distância interplanar é refletido no difratograma pela redução do ângulo de difração, e pode ser visualizado na forma do deslocamento dos picos de DRX para ângulos menores^[30]. Este deslocamento foi observado nos difratogramas dos nanocompósitos de PLA e argilas Cloisite 20A e Cloisite 30B, em comparação aos difratogramas das argilas puras, indicando a intercalação de cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Para o nanocompósito de PLA e a argila Cloisite 20A, foi observado um espaçamento basal de 3,15 nm ($2\theta=2,80^\circ$), apresentando um aumento de 0,46 nm em relação à argila pura, cujo espaçamento foi de 2,69 nm. Para o nanocompósitos de PLA e argila Cloisite 30B, foi observado um espaçamento basal de 3,32 nm ($2\theta=2,66^\circ$), contra 1,86 nm da argila pura. Houve, portanto, uma

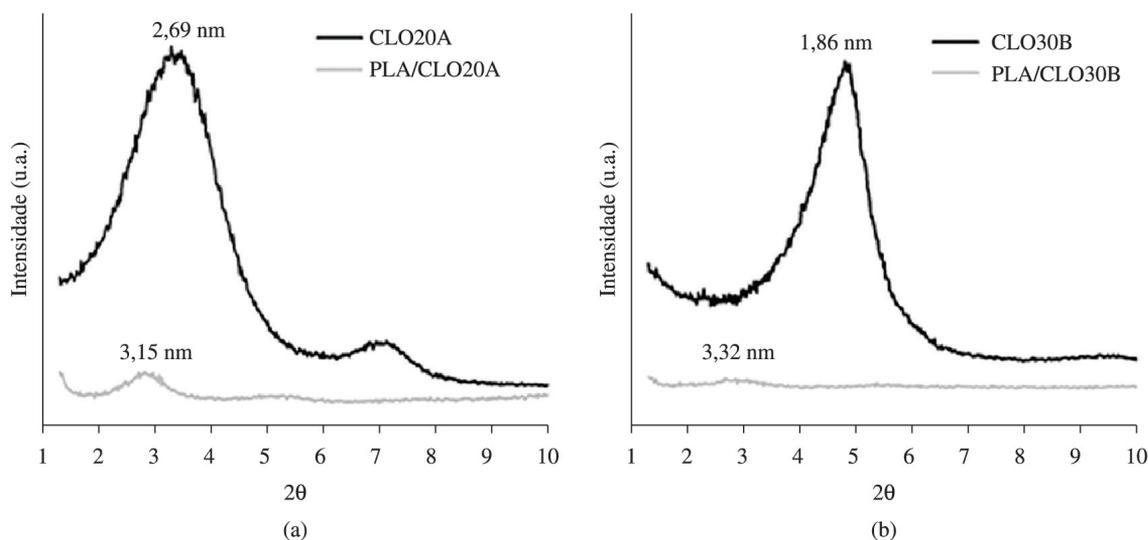


Figura 2. Difratomogramas de raios-X das argilas organofílicas: a. Cloisite 20A; b. Cloisite 30B, e seus respectivos nanocompósitos.

variação de 1,46 nm, superior à apresentada pelo nanocompósito de PLA com Cloisite 20A.

A diferença no grau de intercalação observada para os nanocompósitos PLA/CLO20A e PLA/CLO30B corrobora com outros resultados reportados na literatura e pode estar relacionada à diferença química entre os agentes modificadores das argilas^[31-33]. O cátion interlamelar da Cloisite 30B apresenta grupos hidroxila em sua estrutura, o que favorece fortes interações originadas de ligações de hidrogênio entre o grupo carbonila do polímero e os grupos hidroxila do modificador orgânico^[19].

A Tabela 3 representa os dados obtidos pela análise termogravimétrica: $T_{5\%}$ (temperatura na qual ocorre perda de 5% em massa) e $T_{máx}$ (temperatura na qual a taxa de perda de massa é máxima).

Em geral, espera-se um aumento de estabilidade térmica com a adição das camadas de argila na matriz polimérica. É bem aceito que a melhoria da estabilidade térmica ocorre principalmente devido ao fato de que as camadas de argila dificultam a liberação dos produtos voláteis, provenientes da decomposição^[34-36]. Os resultados representados na Tabela 3 indicam um efeito contrário ao esperado, com redução da estabilidade térmica, notada pela redução nos valores de $T_{5\%}$ e $T_{máx}$. De acordo com Hsieh et al.^[37], a redução de estabilidade térmica em nanocompósitos pode estar relacionada com a instabilidade do modificador da argila organofílica.

As curvas de DSC (Figura 3) no aquecimento apresentaram uma transição endotérmica próxima ao final da transição vítrea. Esta transição é característica de materiais que apresentam a temperatura de transição vítrea próxima à temperatura ambiente e é conhecida como relaxação de entalpia. Nesta condição, conforme descrito por Pan et al.^[38], abaixo da T_g o material apresenta um estado vítreo termodinamicamente instável, e tende a alcançar o equilíbrio mediante a rearranjos lentos. Este fenômeno, conhecido por envelhecimento físico (*aging*), implica na relaxação das cadeias poliméricas e consequente redução de volume livre. Portanto, para uma amostra que sofre envelhecimento, quando aquecida,

Tabela 3. Dados obtidos pelas curvas de variação de massa e curvas derivadas.

Amostras	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{máx}$ (°C)
PLA	330	363
PLA/CLO20A	312	354
PLA/CLO30B	314	352

torna-se necessária uma energia maior para a transição vítrea, caracterizando o pico endotérmico.

A Tabela 4 representa os dados obtidos pela análise DSC referentes à temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m), bem como as entalpias de cristalização a frio (ΔH_{cc}) e de fusão (ΔH_m), adotados para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c).

Os resultados indicaram o aumento do grau de cristalinidade após a incorporação de argilas organofílicas em nanocompósitos de PLA, comportamento também observado em outros trabalhos^[6,39], indicando que as camadas de argila podem atuar como agentes nucleantes.

Biodegradação do PLA e seus nanocompósitos

As curvas de mineralização para os diferentes materiais em estudo encontram-se representadas na Figura 4. A norma ISO 14855-2 recomenda que após 45 dias a celulose deve apresentar uma percentagem de mineralização superior a 70%. Na medição realizada, foi verificado neste estudo um valor de 74%, após 46 dias, indicando uma resposta adequada do controle positivo.

As amostras de PLA e do nanocompósito PLA/CLO20A apresentaram curvas muito próximas, e um grau de mineralização de 67 e 69%, respectivamente, no último dia de medição (após 52 dias do início do teste). Os resultados indicam que os materiais atendem ao requisito da biodegradação para plásticos considerados compostáveis, conforme a norma ASTM D6400-12, que preconiza que deve ser atingida a percentagem de 90% do

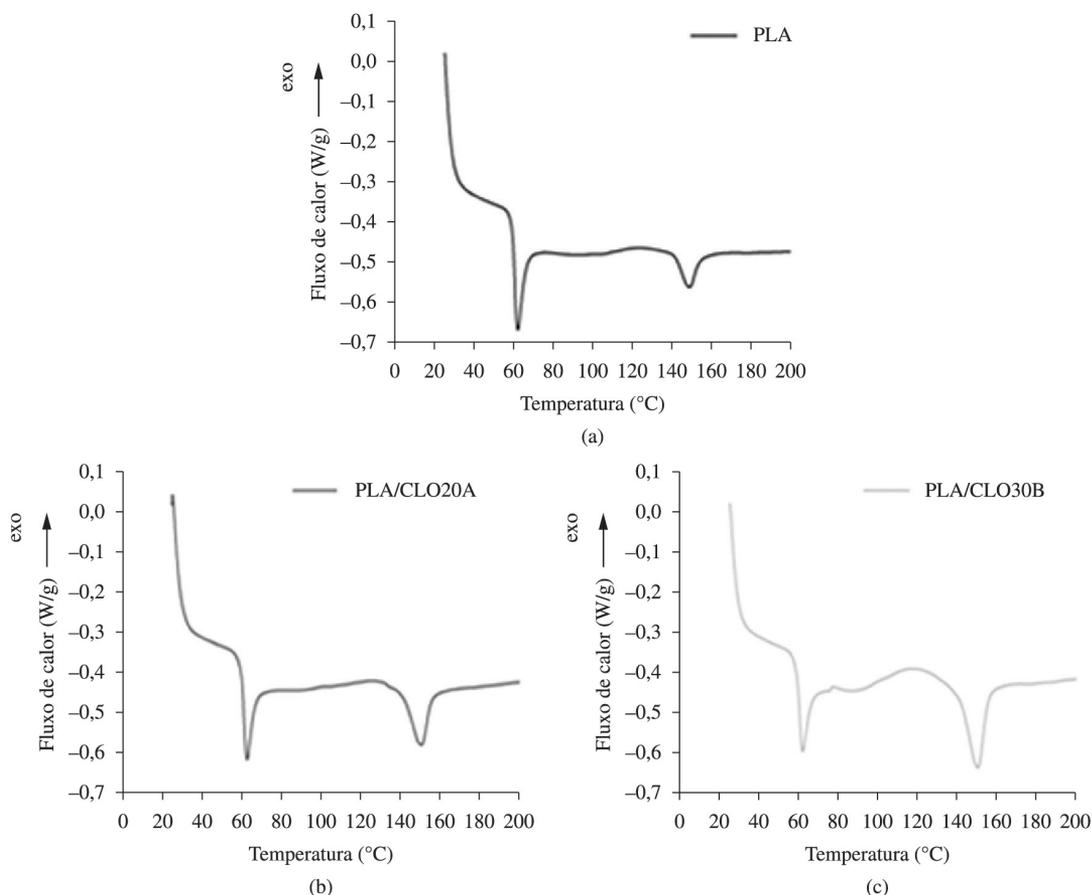


Figura 3. Curvas de DSC: a. PLA; b. PLA/CLO20A; c. PLA/CLO30B.

Tabela 4. Dados obtidos pela curva de DSC.

Amostra	T _g (°C)	T _{onset} (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	ΔH _m (J/g)	Xc (%)
PLA	59	106	123	149	2	4	3
PLA/CLO20A	60	94	125	151	3	8	6
PLA/CLO30B	57	92	115	150	7	12	6

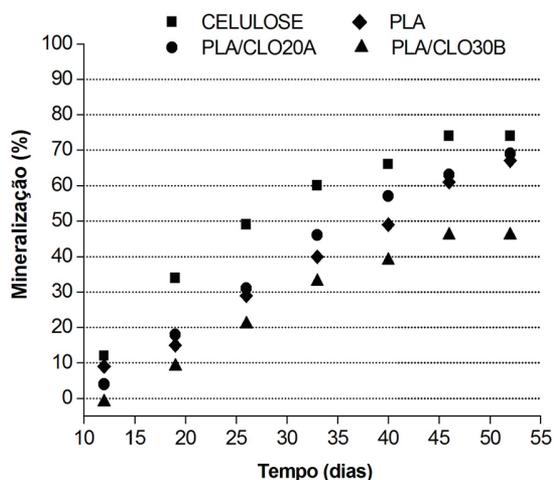


Figura 4. Percentagem de mineralização das amostras submetidas ao ensaio de biodegradação.

grau de mineralização apresentado pelo controle positivo, entre o tempo mínimo do teste (45 dias) e o tempo máximo (180 dias).

O nanocompósito PLA/CLO30B apresentou um comportamento distinto dos outros materiais em teste. Na primeira medição realizada no ensaio de biodegradação, foi verificado que o ganho de massa nas colunas 3 e 4 no aparato foi superior para as colunas associadas ao composto puro do que àquelas associadas ao biorreator contendo o nanocompósito PLA/CLO30B, o que levou a um valor negativo para o grau de mineralização quantificado. Em todas as medições, os menores valores foram identificados para este nanocompósito, sendo o único material a não atender ao requisito de biodegradabilidade de acordo com a norma ASTM D6400-12. Este material apresentou um valor máximo de mineralização de 46%, alcançado em 46 dias, que não se alterou na medição seguinte (52 dias).

É possível que a menor taxa de mineralização apresentada pelo nanocompósito PLA/CLO30B, em relação aos outros materiais, esteja relacionada a uma propriedade antimicrobiana da argila presente em sua composição. Hong et al.^[40] e Rhim et al.^[10] indicaram uma atividade antimicrobiana da Cloisite 30B significativamente maior do que a apresentada pela Cloisite 20A.

A atividade antimicrobiana das montmorilonitas organicamente modificadas pode ser atribuída aos agentes modificadores das mesmas (compostos quaternários de amônio)^[41]. Em geral, a atividade antimicrobiana destes compostos é atribuída aos seguintes processos: adsorção na superfície celular microbiana, difusão através da parede celular, rompimento da membrana citoplasmática e liberação dos constituintes citoplasmáticos, resultando em morte celular^[42,43].

A efetividade da ação antimicrobiana de compostos quaternários de amônio pode variar com sua estrutura química, sendo que os mais hidrofóbicos provavelmente não apresentam impacto sobre as comunidades microbianas, em razão da baixa biodisponibilidade, ou seja, baixa ocorrência em fase aquosa^[44]. Nigmatulin et al.^[45] reportou que modificadores orgânicos mais hidrofílicos como o da argila Cloisite 30B podem migrar mais facilmente para o meio aquoso quando comparados àqueles mais hidrofóbicos, como o presente na Cloisite 20A. O modificador orgânico da Cloisite 30B, por ser mais hidrofílico (devido à presença de duas hidroxilas na sua estrutura química) tende a apresentar maior biodisponibilidade, e conseqüentemente, maior potencial para provocar o efeito antimicrobiano. Dessa forma, o retardo do processo de biodegradação do PLA após a incorporação da Cloisite 30B, observado neste estudo, pode estar relacionado a um efeito adverso de seu modificador orgânico sobre a atividade de bactérias atuantes no processo de compostagem.

Conclusões

Foram preparados nanocompósitos de PLA e argilas organofílicas Cloisite 20A (PLA/CLO20A) e Cloisite 30B (PLA/CLO30B) com estrutura possivelmente intercalada. A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi inferior à do polímero puro, o que pode estar relacionado à instabilidade térmica dos agentes modificadores. Pela análise de Calorimetria Diferencial Exploratória foi verificado um pequeno aumento de cristalinidade após o preparo dos nanocompósitos, indicando um efeito nucleante das camadas de argila.

Foi verificado no ensaio de biodegradação que a incorporação da argila organofílica Cloisite 20A na matriz do PLA não alterou significativamente a curva de mineralização do polímero puro. Para o nanocompósito PLA/CLO30B, foi verificado que a biodegradação ocorreu de forma mais lenta, quando comparada aos outros materiais, o que pode estar relacionado a um efeito antimicrobiano da argila Cloisite 30B.

Agradecimentos

À FAPESP (Projetos 2011/14250-3 e 2012/00227-2) e ao CNPQ, pelo auxílio financeiro. À Polystell pela

realização do ensaio de biodegradação. Ao Laboratório de DRX do IPEN-USP, pela análise de difração de raios-X.

Referências Bibliográficas

- Borschiver, S.; Almeida, L. F. M. & Roitman, T. *Polímeros*, **18**, p.256 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000300012>
- Rasal, R. M.; Janorkar, A. V. & Hirt, D. E. - *Prog. Polym. Sci.*, **35**, p.338 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003>
- Jamshidian, M.; Tehrani, E. A.; Imran, M.; Jacquot, M. & Desobry, S. - *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **9**, 552 (2010). <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
- Maiti, P.; Yamada, K.; Okamoto, M.; Ueda, K. & Okamoto, K. - *Chem. Mater.*, **14**, p.4654 (2002). <http://dx.doi.org/10.1021/cm020391b>
- Chang, J.; An, Y. U. & Sur, G. S. - *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, p.94 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/polb.10349>
- Ray, S. S. & Okamoto, M. - *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, p.815 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200300008>
- Thellen, C.; Orroth, C.; Froio, D.; Ziegler, D.; Lucciarini, J.; Farrel, R.; Souza, N. A. & Ratto, J. A. - *Polymer.*, **46**, p.11716 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.057>
- Koh, H.C.; Park, J.S.; Jeong, M.A.; Hwang, H.Y.; Hong, Y.T.; Ha, S.Y. & Nam, S.Y. - *Desalination.*, **233**, p.201 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.043>
- Chowdhury, S. R. - *Polym Int.*, **57**, p.1326 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2464>
- Rhim, J.; Hong, S. & Ha, C. - *LWT-- Food Sci. Technol.*, **42**, p.612 (2009).
- Katiyar, V.; Gerds, N.; Koch, C.B.; Risbo, J.; Hansen, H.C.B. & Plackett, D. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, p.112 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/app.33984>
- Morales, A.R.; Cruz, C. V.M. & Peres, L. - *Polímeros*, **20**, p. 39 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000004>
- Yang, K.; Wang, X. & Wang, Y. - *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, p.485 (2007).
- Solarski, S.; Mahjoubi, F.; Ferreira, M.; Devaux, E.; Bachelet, P.; Bourbigot, S.; Delobel, R.; Coszach, P.; Murariu, M.; Ferreira, A. S.; Alexandre, M.; Degee, P. & Dubois, P. - *J. Mater. Sci.*, **42**, p.5105 (2007). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0911-0>
- Rudnik, E. & Briassoulis, D. - *Ind. Crops Prod.*, **33**, p.648 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.031>
- Tokiwa, Y. & Calabia, B. P. - *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **72**, p.244(2006). <http://dx.doi.org/10.1007/s00253-006-0488-1>
- American Society for Testing and Materials - ASTM - "ASTM D6400-12: Standard specification for labeling of plastics designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities", ASTM. (2012).
- Ray, S. S.; Yamada, K.; Okamoto, M. & Ueda, K. - *Polymer*, **44**, p.857 (2003).
- Fukushima, K.; Abbate, C.; Tabuani, D.; Gennari, M. & Camino, G. - *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, p.1646 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.001>

20. Lee, S.; Park, H.; Lim, H.; Kang, T.; Li, X.; Cho, W. & Ha, C. - *Polymer*, **43**, p.2495 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00012-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00012-5)
21. Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Ngouanjio, M. & Fernandez, R. T. - *Polym. Test.*, **25**, p.1006 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2006.06.008>
22. Ray, S. S.; Ogami, A.; Okamoto, M. & Ueda, K. - *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, p.943 (2002). [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927\(200211\)23:16<943::AID-MARC943>3.0.CO;2-F](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927(200211)23:16<943::AID-MARC943>3.0.CO;2-F)
23. Sangwan, P.; Way, C. & Wu, D. - *Macromol. Biosci.*, **9**, p.677 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/mabi.200800276>
24. Mei, L.H.I. & Mariani, P. D. S. C. - “Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs)”, Editora Flamboyant, Campinas (2005).
25. Suksut, B. & Deeprasertkul, C. - *J. Polym. Environ.*, **19**, p.288 (2011). <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-010-0278-9>
26. Fischer, E.W., Sterzel, H. J. & Wegner, G. - *Colloid Polym. Sci.*, **251**, p.980 (1973).
27. International Organization for Standardization – “ISO 14855-2: Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions -- Method by analysis of evolved carbon dioxide -- Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test” (2007).
28. Kale, G.; Auras, R.; Singh, S. P. & Narayan, R. - *Polym. Test.*, **26**, p.1049 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>
29. Kiehl, J. E. - “Fertilizantes orgânicos”, Agronômica Ceres, Piracicaba (1985).
30. Paiva, L. B.; Morales, A. R., Branciforti, M. C. & Bretas, R. S. - *Braz. J. Chem. Eng.*, **29**, p.751 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322012000400007>
31. Pluta, M.; Paul, M.; Alexandre, M. & Dubois, P. - *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, p.299 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/polb.20694>
32. Li, T.; Turng, L.; Gong, S. & Erlacher, K. - *Polym. Eng. Sci.*, **46**, p. 1419 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20629>
33. Kramschuster, A.; Gong, S. Turng, L.; Li, T. & Li, T. - *J. Biobased Mater. Bioenergy.*, **1**, p.37 (2007). <http://dx.doi.org/10.1166/jbmb.2007.004>
34. Bertini, F.; Canetti, M.; Audisio, G.; Costa, G. & Falqui, L. - *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, p.600 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.027>
35. Leszczynska, A.; Njuguna, J.; Pielichowski, K. & Banerjee, J. R. - *Thermochim. Acta*, **453**, p.75 (2007).
36. Bourbigot, S.; Fontaine, G. - *Polym. Chem*, **1**, p.1413 (2010). <http://dx.doi.org/10.1039/c0py00106f>
37. Hsieh, A. J.; Moy, P.; Beyer, F. L.; Madison, P.; Napadensky, E. Ren, J. & Krishnamoorti, R. - *Polym. Eng. Sci.*, **44**, p.825 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20074>
38. Pan, P.; Zhu, B. & Inoue, Y. - *Macromolecules*, **40**, p.9664 (2007). <http://dx.doi.org/10.1021/ma071737c>
39. Ozkoc, G.; Kemaloglu, S. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, p.2481 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/app.30772>
40. Hong, S-I. & Rhim, J-W. - *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, p.5818 (2008).
41. Rhim, J. W.; Hong, S-I.; Park, H. M. & Ng, P. K. W. - *J. Agric. Food. Chem.*, **54**, p.5814 (2006). <http://dx.doi.org/10.1021/jf060658h>
42. Merianos, J. J. - “*Quaternary ammonium antimicrobial compounds*”, in: *Disinfection, sterilization, and preservation*, cap. X, Seymour S. Block (ed.), Lea & Febiger, Philadelphia (1991).
43. Massi, L.; Guitard, F.; Géribaldi, S.; Levy, R.; Duccini, Y. - *Int. J. Antimicrob. Agents*, **21**, p.20 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-8579\(02\)00271-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-8579(02)00271-6)
44. Van Ginkel, C. G. - “*Biodegradation of cationic surfactants: an environmental perspective*”, cap. 19, Uri Zoller (ed.), Marcel Dekker, New York (2004).
45. Nigmatullin, R.; Gao, F.; Konovalova, V.- *J. Mater. Sci.*, **43**, p. 5728 (2008). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2879-4>

Enviado: 01/11/12
Reenviado: 01/03/13
Aceito: 23/04/13