

Avaliação da Biodegradação de Compósitos de Poli(ϵ -Caprolactona)/Fibra de Coco Verde

Marcia C. A. M. Leite, Cristina R. G. Furtado, Lessandra O. Couto, Flavia L. B. O. Oliveira, Thiago R. Correia
Instituto de Química, UERJ

Resumo: Uma classe de plásticos com destaque crescente são os polímeros biodegradáveis, como a Poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Quando esses polímeros são utilizados para elaboração de compósitos com fibras naturais, novas propriedades são agregadas. Existem vários métodos de modificação química da fibra para melhorar a adesão dessas fibras em matrizes poliméricas. Neste trabalho foi estudada a biodegradabilidade em solo simulado de compósitos de PCL/fibra de coco (antes e após a modificação química da fibra por reação de acetilação) com avaliação da perda de massa e da modificação da morfologia. A espectroscopia na região do infravermelho mostrou a eficiência da reação de acetilação nas fibras. Os compósitos enterrados em solo simulado apresentaram perda de massa e a degradação das amostras foi confirmada pela modificação da morfologia observada através de análises como as Microscopias Óptica e Eletrônica de Varredura. O comportamento térmico dos compósitos, analisado por Calorimetria Diferencial de Varredura mostrou diferença no teor de cristalinidade da matriz com a incorporação da fibra.

Palavras-chave: Poli(ϵ -caprolactona), fibra de coco verde, biodegradabilidade, compósitos, reação de acetilação.

Evaluation of Biodegradation Poly(ϵ -Caprolactone)/Green Coconut Fiber

Abstract: Biodegradable polymers such as poly (ϵ -caprolactone) (PCL) have received increasing attention. New properties are achieved when these polymers are used in composites with natural fibers. Several methods exist for the chemical modification of the fiber to improve adhesion to the polymer matrices. This work deals with the biodegradation in simulated soil of PCL/coconut fiber composites (before and after fiber chemical modification by acetylation – reaction) with the evaluation of mass loss and morphology. Infrared spectroscopy has shown the efficiency of fiber acetylation. The composites buried in simulated soil presented weight loss. The degradation of the samples was confirmed by the morphology modification observed by Scanning Electron Microscopy and Optical Microscopy analysis. The thermal properties analyzed with Differential Scanning Calorimetry have shown differences in the crystallinity content of the matrix with the fiber incorporation.

Keywords: Poli(ϵ -caprolactone), green coconut fiber, biodegradability, composites, acetylation.

Introdução

A evolução e as necessidades da vida moderna levam o homem a buscar novas fontes para a pesquisa e, até pouco tempo atrás, era importante descobrir materiais cada vez mais duráveis para a utilização diária, dentre os quais estão os polímeros. Porém, a proliferação dos materiais poliméricos de base petroquímica traz consigo a diminuição do uso de recursos não renováveis e, em muitos casos, acarreta para a sociedade um acúmulo de grande quantidade de lixo não biodegradável. O uso de sacolas de supermercado, garrafas plásticas, e outros materiais de descarte rápido podem provocar grande problema ambiental^[1,2].

Na busca por novos materiais biodegradáveis, encontra-se a combinação de fibras naturais com materiais poliméricos biodegradáveis ou não. As fibras naturais podem conferir ao compósito a característica de reforço e, além disso, o uso da fibra oriunda de um resíduo pode minimizar a poluição ambiental e diminuir o custo de produção dos materiais^[3].

A incorporação de fibras naturais na matriz de polímero termoplástico está associada à melhoria de suas propriedades devido a vantagens como o fato das fibras serem biodegradáveis e menos abrasivas, quando comparadas às fibras sintéticas^[4]. As fibras podem sofrer modificações químicas para aumentar a interação matriz-fibra, melhorando a adesão entre a fibra natural e a matriz polimérica^[5].

O polímero poli(ϵ -caprolactona) (PCL) é um polímero biodegradável com aplicações tecnológicas. O PCL tem características de tenacidade, flexibilidade e boa compatibilidade com vários polímeros^[2]. As fibras de coco verde apresentam baixa densidade, não-abrasividade e biodegradabilidade^[4].

A utilização das fibras naturais, principalmente oriundas de um resíduo como é o caso da fibra da casca do coco verde que é oriundo de um resíduo gerado por cidades turísticas do litoral brasileiro, por exemplo, Rio de Janeiro, principal cidade consumidora de água de coco do País, pois cria um destino adequado para este resíduo^[10].

Com o crescimento da preocupação com o ambiente vem se tentando desenvolver polímeros biodegradáveis como uma das soluções para o problema do descarte do grande volume de material polimérico. Nesse sentido vale ressaltar a importância e a aplicabilidade de polímeros biodegradáveis que podem ser utilizados puros, em misturas poliméricas ou em compósitos com fibras naturais.

O objetivo deste estudo foi avaliar a biodegradabilidade dos compósitos de PCL puro e de PCL/fibra de coco verde tratada e não tratada com reação de acetilação.

Materiais, Equipamentos e Métodos

Os materiais utilizados neste trabalho são descritos a seguir:

Poli(ϵ -caprolactona) (PCL) – Procedência: Union Carbide; Grau de pureza: comercial; massa molar numérica média $M_n = 86992$; - Fibra de coco verde utilizada fornecida pelo Projeto Coco verde, RJ; - 4,0 kg de areia de praia, recolhida na Praia das Dunas em Cabo Frio litoral do Estado do Rio de Janeiro; - 4,0 kg de esterco de cavalo, coletado em fazenda no interior do Estado do Rio de Janeiro, no município de Angra dos Reis; - 4,0 kg de solo fértil com baixo teor de argila, doado gentilmente pela EMBRAPA solos do Rio de Janeiro; - lona de algodão com

gramatura de 445 g/m² e dimensões de 1,00 × 0,75 m; - 6 béqueres de vidro (600 mL); - peneira de 35 e 40 mesh; - ácido acético glacial P.A.; - anidrido acético P.A.; - ácido clorídrico 37% P.A.; - solução de hidróxido de sódio 2%.

Medidor de umidade e pH, marca Takemura; - estufa para cultura bacteriológica com circulação de ar e refrigeração modelo 410DR, marca Nova Ética; - estufa ICAMO modelo 3; - peneirador Retsch® GmbH, marca IPAS; - Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), marca Perkin-Elmer, modelo Pyres 1, com faixa de temperatura entre - 50 e 250 °C; - Analisador Termogravimétrico (TGA), TA Instruments, modelo Q 50; - espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin Elmer, modelo Spectrum One; - microscópio eletrônico de varredura (SEM), marca Leo, modelo 1450VP; - metalizador, marca Gressington 108; - microscópio ótico, marca Olympus, modelo MIC-D; - prensa modelo PH 350 × 350 × 1; - Haake de modelo Polylabos.

Caracterização das fibras de coco verde

Através do programa de tratamento de imagens *Image Tool 3.0*, foram encontrados os seguintes parâmetros para a fibra de coco verde de 35 mesh: comprimento = 1,3 cm, diâmetro = 0,02 cm.

Tratamento químico da fibra de coco de verde

As fibras de coco verde, utilizadas neste trabalho, sofreram peneiramento utilizando peneiras de 35 mesh, para posterior modificação química e processamento das misturas^[6]. A modificação química foi realizada por reação de acetilação com anidrido acético para diminuir hidrofiliabilidade das fibras de coco verde. As fibras foram lavadas em uma solução aquosa (2%) de NaOH. Em seguida as fibras foram colocadas em solução aquosa (2%) de NaOH e agitadas por 20 minutos e após lavadas com água destilada. As fibras foram acondicionadas em uma estufa, por cerca de seis horas, em uma temperatura que variou de 50 até 70 °C. Em seguida as fibras secas foram adicionadas em um reator com 30 mL de anidrido acético, 30 mL de ácido acético glacial e 5 gotas de ácido clorídrico, a mistura foi aquecida por cerca de três horas, com temperatura variando entre 75 e 85 °C. Posteriormente as fibras foram lavadas abundantemente com água destilada, para a diminuição da impregnação de ácido acético e anidrido acético e obtenção de um pH neutro. A secagem das fibras foi realizada em uma estufa por cerca de três horas com temperatura variando entre 80 e 100 °C^[7].

Preparo dos compósitos

As condições de preparo do PCL puro e das misturas foram realizadas conforme reportado na literatura^[6], com temperatura de 70 °C, velocidade de 60 rpm e tempo de processamento de 8 minutos. A composição das misturas (% massa peso) foram de 99% de PCL puro e 1% de fibra de coco verde tratada e não tratada.

Preparo dos corpos de prova

Os corpos de prova (placas) foram preparados por compressão com tamanho de 2,5 × 2,5 cm e com 3 mm espessura. As placas foram prensadas em uma prensa com temperatura de 65 °C e tempo de prensagem de 10 minutos, conforme relatado na literatura^[9].

Avaliação da biodegradabilidade

O teste de biodegradabilidade em solo simulado foi realizado segundo a norma ASTM G 160-03^[8], controlando-se a umidade do solo (variação entre 20 a 30%) e a temperatura do sistema. Este teste foi realizado por um período de 17 semanas. Neste ensaio foi utilizado o PCL puro, as misturas PCL/fibra de coco verde de 35 mesh e PCL/fibra de coco verde de 35 mesh modificada.

Preparo do solo simulado

O solo simulado utilizado no ensaio de biodegradabilidade foi preparado misturando-se partes iguais de solo fértil com baixo teor de argila, areia de praia seca e peneirada com peneira 40 mesh, e esterco de cavalo seco ao sol por dois dias, seguindo a norma ASTM G-160-03^[8]. A viabilidade do solo foi testada com enterro de lona de algodão. O teste de resistência mecânica da lona de algodão foi realizado no SENAI-CETIQT no laboratório de Análises Físicas por meio do teste de resistência à tração em Dinamômetro. A partir da análise do teste de viabilidade do solo, o solo preparado foi acondicionado em sistemas para dar início aos testes de biodegradabilidade.

Teste de biodegradabilidade

As amostras foram acondicionadas em sistemas diferentes para serem retiradas nos períodos de 2, 4, 12, 15 e 17 semanas, sendo que cada sistema continha uma amostra de cada composição. O sistema é formado por béqueres com capacidade de 600 mL onde foram adicionado o solo preparado e as placas de cada mistura e PCL puro. Os seis béqueres foram colocados em uma estufa (para cultura bacteriológica com circulação de ar e refrigeração) mantida a uma temperatura de 30 °C (± 2 °C) e os sistemas foram retirados após duas, quatro, doze, quinze e dezessete semanas, quando foram limpos e pesados.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) consiste em medir propriedades físicas primárias em função da temperatura, ou em função do tempo. O estudo foi realizado em atmosfera inerte de nitrogênio, à vazão de 20,0 mL/min, com uma corrida variando de 50 - 280 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min e massa em torno de 6 mg.

Análise morfológica com microscópio ótico

A Microscopia óptica consiste em analisar a superfície da amostra fornecendo uma imagem produzida pela interação entre a luz e a amostra, com um campo de observação bastante amplo. Os compósitos e o polímero puro que foram moldadas por compressão foram observadas em microscópio ótico, com utilização de luz refletida oblíqua.

Análise morfológica - Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) pode-se observar a morfologia através da análise de imagem, a determinação da distribuição, forma dos poros e tamanho dos componentes da mistura polimérica. As amostras foram metalizadas com uma camada fina de ouro, em um metalizador da marca Gressington 108. A superfície das amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (SEM). No SEM, a imagem é formada ponto a ponto a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra metalizada, durante a passagem do feixe de elétrons pela superfície da amostra, com voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 10 kV.

Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Espectrometria de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) consiste em estudar a interação deste tipo de radiação com o material. Através desta técnica é possível verificar qualitativamente o aparecimento ou

desaparecimento de bandas relacionadas aos grupos funcionais na composição a ser analisada, portanto, permite detectar alterações na estrutura química do material polimérico. As amostras foram analisadas utilizando-se o método de reflectância total atenuada (ATR).

Resultados e Discussão

Avaliação da viabilidade do solo

A viabilidade do solo preparado foi testada conforme a Norma NBR 11912/1991. O resultado do teste de viabilidade do solo preparado foi satisfatório, pois ocorreu a perda de 80% da resistência mecânica da lona de algodão crua, que foi enterrada no solo preparado.

Avaliação da modificação química das fibras de coco verde

As fibras de coco verde foram peneiradas em peneiras de 35 mesh, para posterior realização da reação de acetilação. As fibras de coco verde sofreram modificação química por acetilação conforme descrito no item de Tratamento Químico da Fibra de Coco de Verde.

O espectro de FTIR das fibras de coco verde de 35 mesh não tratada apresentou diferenças em relação ao espectro da amostra após a modificação das fibras. Observa-se o surgimento de banda em 1724 cm^{-1} que corresponde à vibração do grupo carbonila gerado pela modificação química com a reação de acetilação das fibras (Figura 1).

A Figura 2 mostra fotomicrografias de SEM das amostras de fibras de coco verde de 35 mesh não tratada e 35 mesh tratada, respectivamente. Pode-se perceber claramente que as fibras sem modificação química eram mais lisas. Isto se deve a camada cerosa, existente na superfície das fibras^[7]. Após a reação de acetilação nas fibras nota-se uma maior rugosidade das fibras após o tratamento químico. Devido a maior rugosidade das fibras modificadas houve um aumento da área superficial destas fibras comparadas às fibras sem modificação química.

Avaliação da biodegradação dos compósitos e do polímero puro através da perda de massa

A perda de massa percentual foi analisada no período do teste de biodegradabilidade em solo simulado em todas as amostras e os resultados encontram-se descritos na Tabela 1. Essas perdas de massa podem ser atribuídas à biodegradação do PCL e à biodegradação da fibra de coco verde. Foi observado que a perda de massa durante o ensaio de biodegradação aumentou com o passar das semanas de ensaio. Verificou-se, que o compósito em que as fibras de coco verde não haviam sido tratadas sofreram uma maior degradação comparada as fibras que sofreram acetilação. A reação de acetilação provoca modificações na superfície da fibra, ou seja, a acetilação pode estar dificultando o ataque do microorganismo nos compósitos. Além disso, a maior adesão da fibra à matriz de PCL provocada pelo tratamento químico das mesmas também dificulta o acesso do microorganismo.

Os valores apresentados na Tabela 1 sugerem uma diminuição linear da perda de massa do PCL puro, o que está em concordância com a literatura, que relata que valores de perda de massa de PCL puro apresentam uma diminuição linear com o decorrer das semanas de teste de biodegradação.

Análise térmica – DSC (calorimetria diferencial de varredura)

A partir dos dados obtidos no DSC foi possível calcular a temperatura de fusão (T_m) da fase cristalina e a variação de entalpia

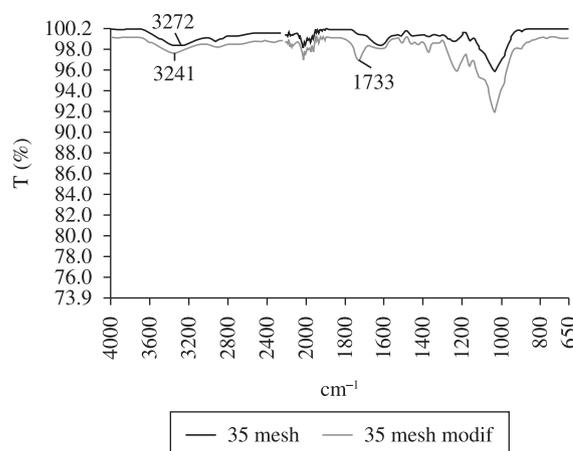


Figura 1. Espectro de FTIR das fibras de 35 mesh tratada e fibra de 35 mesh não tratada.

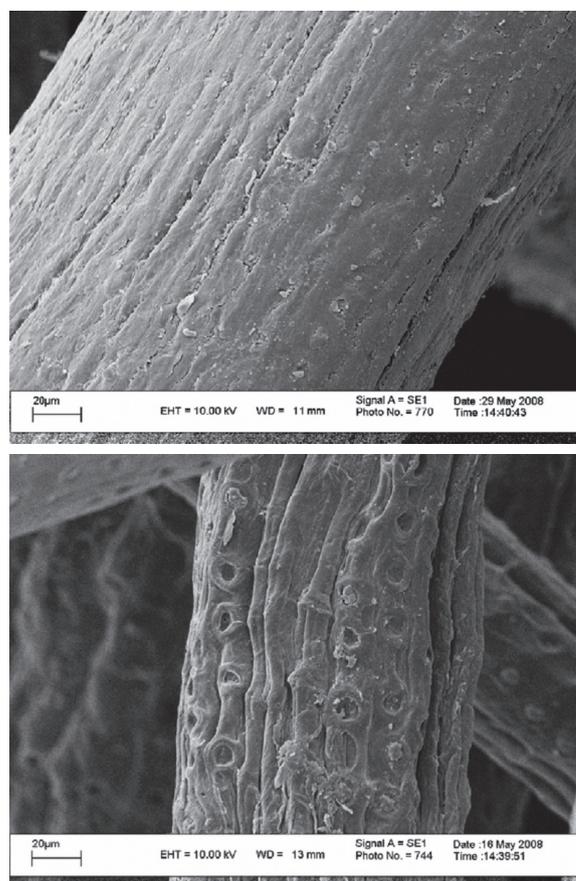


Figura 2. Micrografia de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da amostra de fibra de coco verde de 35 mesh não tratada e fibra de coco verde tratada, respectivamente - Aumento de 500x.

relacionada a essa fusão (ΔH_f) do PCL puro e nos compósitos de PCL/fibra de coco de 35 mesh não tratada e tratada (Tabela 2).

De acordo com os dados da Tabela 2 e comparando-se os valores do teor de cristalinidade do PCL puro (A_{pellets}) com os valores obtidos dos compósitos preparados (B_0 e C_0), pode-se observar que a incorporação de fibras na matriz de PCL provoca uma diminuição da cristalinidade do material. Isso ocorreu, devido provavelmente ao fato presença das fibras provocar uma desorganização do empacotamento das cadeias na matriz de PCL, fato que já foi observado em outros compósitos citados na literatura^[6].

Nas curvas obtidas no DSC, observa-se que a incorporação de fibra de coco (35 mesh tratada e não tratada) na matriz de PCL provoca o aparecimento de dois picos de fusão, o que pode estar relacionado a uma modificação na fase cristalina de PCL, gerada pela presença da fibra de coco verde.

Na Tabela 2 comparando se os valores de T_m e o teor de cristalinidade dos compósitos antes do teste de biodegradabilidade

Tabela 1. Valores de perda de massa de PCL puro (A), PCL/fibra de coco de 35 mesh (B) e PCL/fibra de coco de 35 mesh tratada (C) durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	% de perda de massa
A ₀	zero	0
A ₂	2	1
A ₄	4	5,2
A ₁₂	12	5
A ₁₅	15	7
A ₁₇	17	8,5
B ₀	zero	0
B ₂	2	1,1
B ₄	4	2,2
B ₁₂	12	4,8
B ₁₅	15	5
B ₁₇	17	7,1
C ₀	zero	0
C ₂	2	0,2
C ₄	4	1,8
C ₁₂	12	3,3
C ₁₅	15	3
C ₁₇	17	6,8

Tabela 2. Valores de T_m , ΔH_f e Teor (%) de cristalinidade das amostras (PCL puro(A), PCL/fibra de coco de 35 mesh (B) e PCL/fibra de coco de 35 mesh modificada (C)) durante todo o teste de biodegradabilidade.

Amostras	Tempo em semanas	T_m (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	% de cristalinidade
A _{pellets}	-	66,9	132,5	90,7
A _{processado}	-	58,9	86,6	59,3
A ₀	zero	65,6	106,3	72,8
A ₂	2	65,8	114,1	78,1
A ₄	4	66,7	105,4	72,2
A ₁₂	12	65,4	117,8	80,1
A ₁₅	15	67,5	120,4	82,5
A ₁₇	17	67,9	118,9	81,4
B _{processado}	-	60,9	78,4	53,7
B ₀	zero	64,3	93,2	63,8
B ₂	2	66,6	101,8	69,7
B ₄	4	65,9	91,3	62,5
B ₁₂	12	68,4	120,2	82,3
B ₁₅	15	66,4	111,2	76,2
B ₁₇	17	67,9	118,9	81,4
C _{processado}	-	58,8	85,7	58,7
C ₀	zero	65,1	123,8	84,8
C ₂	2	65,6	106,8	73,2
C ₄	4	66,1	113,3	77,6
C ₁₂	12	67,7	109,5	75,0
C ₁₅	15	67,1	113,7	77,9
C ₁₇	17	67,6	103,9	71,2

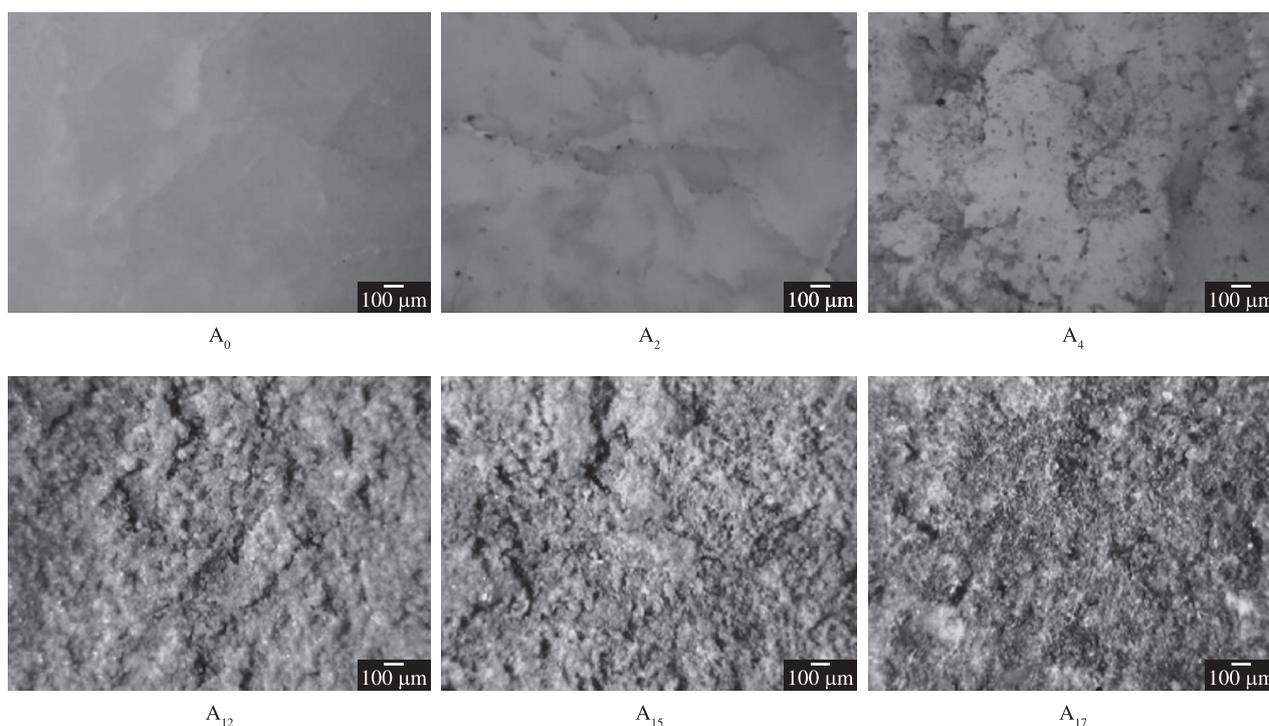


Figura 3. Micrografias de microscopia óptica de PCL puro antes de enterrar (A₀) e após doze (A₁₂), e dezessete (A₁₇) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade – Aumento de 75x.

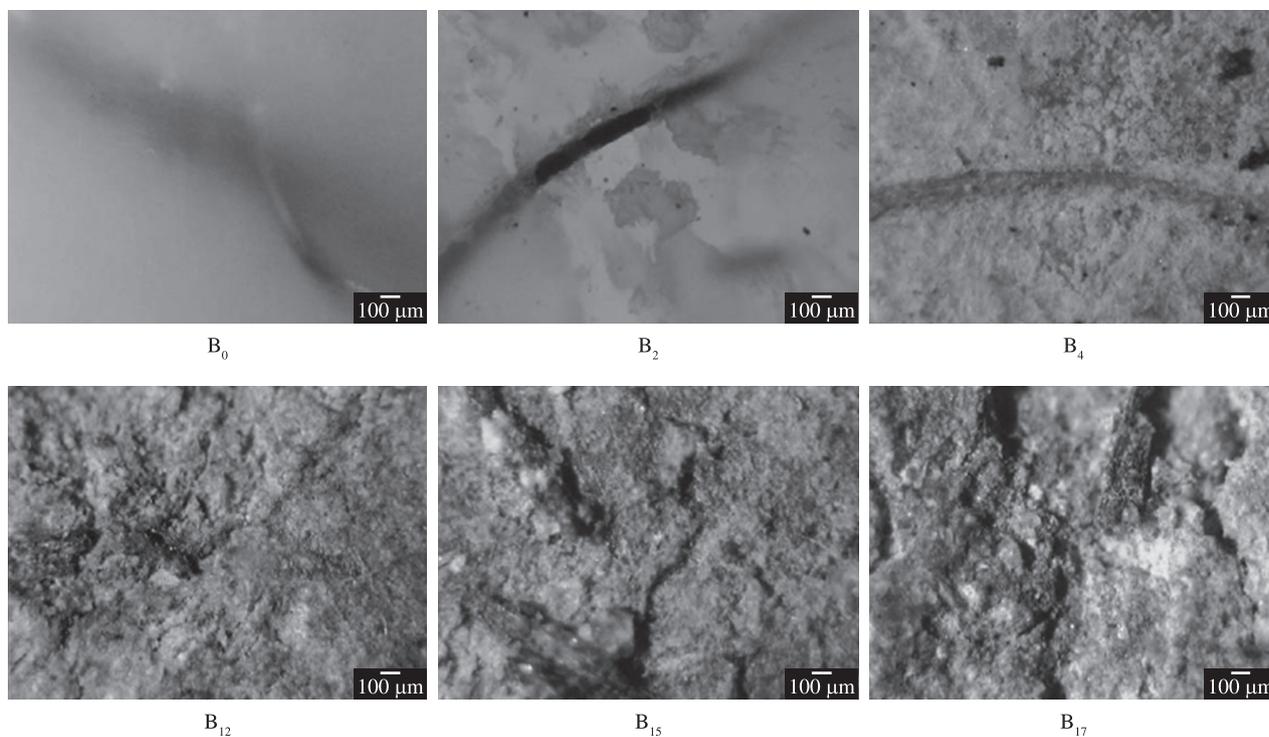


Figura 4. Micrografias de microscopia óptica de PCL/Fibra de coco verde de 35 mesh antes de enterrar (B_0) e após doze (B_{12}) e dezessete (B_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade – Aumento de 75 \times .

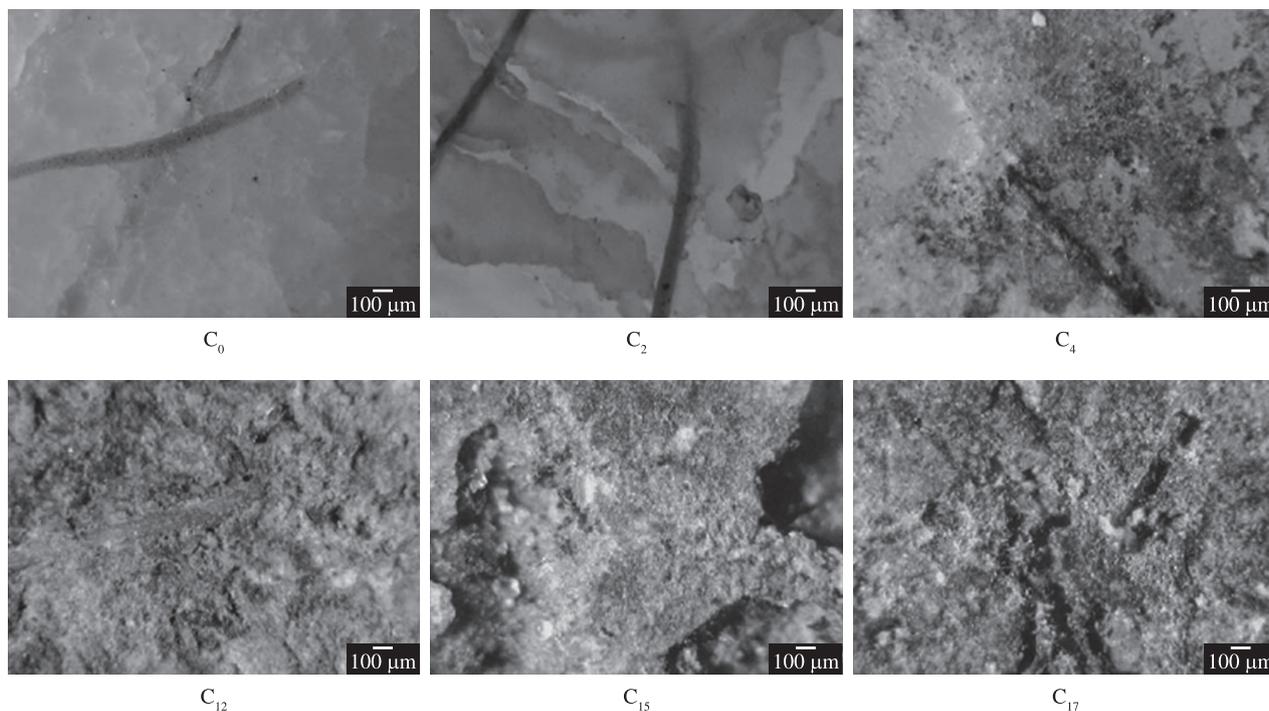


Figura 5. Micrografias de microscopia óptica de PCL/Fibra de coco verde de 35 mesh tratada antes de enterrar (C_0) e após doze (C_{12}) e dezessete (C_{17}) semanas de enterro do teste de biodegradabilidade – Aumento de 75 \times .

(B_0 e C_0) com os valores após o teste de biodegradabilidade (B_{17} e C_{17}), pode-se observar que os valores de T_m permanecem praticamente constantes, com apenas ligeiras variações. Já nos resultados de teor de cristalinidade, observam-se variações inclusive com aumento nos valores de cristalinidade ao final das 17 semanas de teste. Isso pode ser explicado pelo fato do ataque do microorganismo que gera a perda de massa ser preferencial para a fase amorfa onde o acesso

é facilitado. Por isso, a matriz de PCL perdida na biodegradação ao final do teste, deve ser apenas de polímero amorfo. Portanto, o resultado do cálculo do teor de cristalinidade relativa pode aumentar, mas provavelmente a massa de PCL cristalina dever ter permanecido com nenhuma ou pouca alteração. Além disso, o cálculo do percentual de cristalinidade tem um erro inerente ao método.

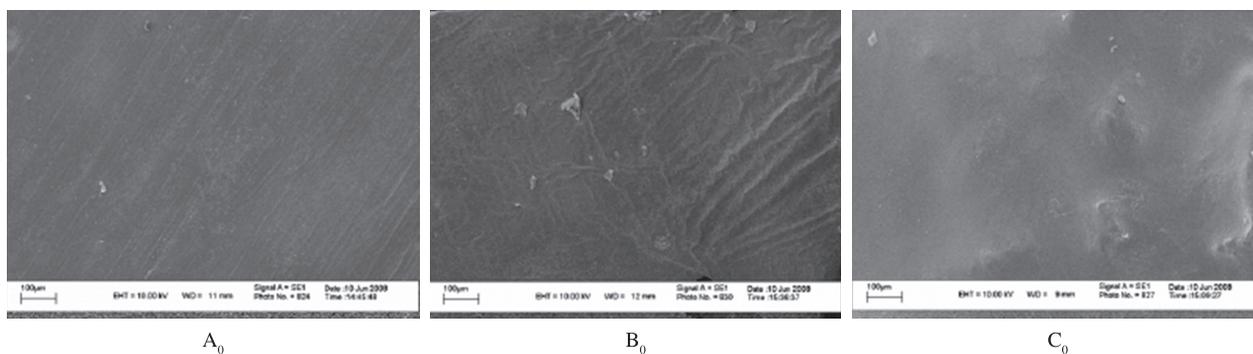


Figura 6. Micrografia de SEM das amostras A₀ (PCL puro), B₀ (PCL/fibra de coco 35 mesh) e C₀ (PCL /fibra de coco verde 35 mesh tratada) antes do teste de biodegradabilidade - aumento de 500x.

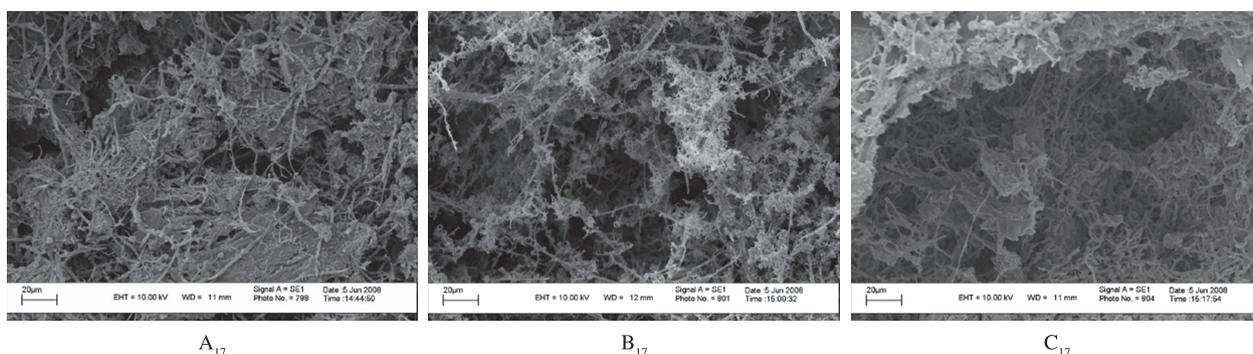


Figura 7. Micrografia de SEM das amostras A₁₇ (PCL puro), B₁₇ (PCL/fibra de coco 35 mesh) e C₁₇ (PCL /fibra de coco verde 35 mesh tratada) depois de 17 semanas de teste - aumento de 500x.

Análise de microscopia óptica (MO)

Nas Figuras 3, 4 e 5 são apresentadas micrografias dos tempos zero, doze e dezessete semanas do teste de biodegradabilidade em solo simulado das amostras de PCL puro e dos compósitos de PCL com fibra de coco verde de (35 mesh) tratadas e não tratadas.

Figuras 3, 4 e 5 apresentam a morfologia dos materiais onde verifica-se com o passar das semanas mudanças significativas na morfologia do material como o surgimento de vazios ou orifícios na matriz do PCL e dos compósitos.

Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Na observação da morfologia da superfície das amostras por SEM nota-se o processo de biodegradação tanto no PCL puro quanto nos compósitos. Há uma considerável alteração na morfologia como o aparecimento de fissuras e vazios na superfície de cada amostra que se apresentam mais acentuados com o passar das semanas, como pode ser verificado nas Figuras 6 e 7.

Conclusões

O tratamento químico da reação por acetilação foi efetivo para modificar as fibras de coco verde conforme observado nas análises por espectroscopia na região do infravermelho. O compósito de PCL/fibra de coco verde com tamanho de fibra médio de 1,3 cm (peneira de 35 mesh) tratada foi aquele que apresentou melhor adesão e incorporação da fibra na matriz polimérica. Os compósitos de PCL/fibra de coco verde com ou sem modificação química preparados podem ser considerados materiais biodegradáveis (de acordo com a Norma ASTM G160 – 03 de Biodegradabilidade). O tratamento químico na fibra de coco verde aumenta ligeiramente o tempo de biodegradação do compósito de PCL/fibra de coco verde. A incorporação das fibras de coco verde na matriz de PCL provoca diminuição do teor de cristalinidade do PCL que ocorre devido à presença da fibra gerar uma desorganização no empacotamento das cadeias na matriz.

Agradecimentos

À FAPERJ, pelo auxílio financeiro e à EMBRAPA solos pela doação do solo.

Referências Bibliográficas

- Rosa, D. S.; Chui, Q. S. H.; Pantano Filho, R.; Agnelli, J. A. M. - *Polímeros*, **12**, p.311 (2002).
- Rosa, D. S.; Pantano Filho, R.; Chi, Q. S. H.; Calil, M. R.; Guedes, C. G. F. - *Eur. Polym. J.*, **39**, p.233 (2003).
- Yang, H. S.; Kim, H. J.; Son, J. G.; Park, H. J.; Hwang, T. S. - *Compos. Struct.*, **63**, p.305 (2004).
- Cabral, H.; Cisneiros, M.; Kenny, J. M.; Vazquez, A.; Bernal, C. R. - *J. Compos. Mater.*, **39**, p.51 (2005).
- Wibowo, A. C.; Mohanty, A. K.; Mistra, M.; Drzal, L. T. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, p.4883, 2004.
- Furtado, C. R. G.; Leite, M. C. A. M.; Leblanc, J. L.; Ishizaki, M. H.; Visconte, L. Y. - *Polímeros*, **16**, p.182 (2006).
- Kapulkis, T. A.; De Jesus, R. C. E.; Mei, L. H. I. - “*Modificação química de fibras de coco e de sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis*”, in: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, p.1-6 (2005).
- American Society for Testing and Materials. “*ASTM G 160 - 03. Standard practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial v. 14.04*” (2004).
- Jesus, F. M. - “*Avaliação da biodegradabilidade de misturas poliméricas de policarbonato/poli(ϵ -caprolactona) em solo simulado*”, Tese de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil (2007).
- Soares, R. N.; Silva, A. C.; Pinheiro, J. C. “*Tijolos de terra crua estabilizados com fibras de coco verde: alternativa para habitação de interesse social*”, in: XLVI Congresso de Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural (2008).

Enviado: 05/11/09

Reenviado: 06/01/10

Aceito: 11/05/10

DOI: 10.1590/S0104-14282010005000063