

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
CEFET – MG

ALEXANDRO DE AZEVEDO SILVA

CARACTERIZAÇÃO DE CANUDOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS
PRODUZIDOS A PARTIR DE AMIDO DE MANDIOCA E POLIÉSTER
BIODEGRADÁVEL

Belo Horizonte - MG
2024

ALEXANDRO DE AZEVEDO SILVA

CARACTERIZAÇÃO DE CANUDOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS
PRODUZIDOS A PARTIR DE AMIDO DE MANDIOCA E POLIÉSTER
BIODEGRADÁVEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico de Química em Minas Gerais (PPGMMQ) do CEFET-MG como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr.^a Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Belo Horizonte – MG

Silva, Alexandro de Azevedo.
S586c Caracterização de canudos ambientalmente amigáveis produzidos a partir de amido de mandioca e poliéster biodegradável / Alexandro de Azevedo Silva. – 2024.
51 f. : il.
Orientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patricio.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2024.
Bibliografia.

1. Produtos biodegradáveis . 2. Amido. 3. Biodegradação Ambiental.I. Patricio, Patrícia Santiago de Oliveira. II. Título.

CDD: 668.45

ALEXANDRO DE AZEVEDO SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DE CANUDOS AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS
PRODUZIDOS A PARTIR DE AMIDO DE MANDIOCA E POLIÉSTER
BIODEGRADÁVEL**

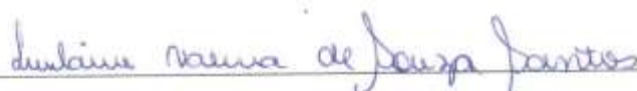
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 04 de novembro de 2024.

Aprovado pela Banca Examinadora:



Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patricio (Orientadora)



Profa. Dra. Lucilaine Valéria de Souza Santos



Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedrosa

Dedico esta tese de mestrado aos meus pais, Eliane Simões de Azevedo Silva e Caetano Maria da Silva, cujo amor, apoio e sacrifícios foram fundamentais para minha educação e desenvolvimento pessoal. Sem vocês, nada disso seria possível.

Aos meus irmãos, Shancler de Azevedo Silva, Laura Carolina Simões Silva e Tatiana Cassia Simões Silva (in memoriam), agradeço pelo apoio constante, que me manteve motivado, mesmo nas fases mais difíceis e incertas.

À Sabrina Larisse Pereira, que está ao meu lado em todos os momentos, apoiando e encorajando-me ao longo de todo o processo, meu profundo agradecimento. Seu amor incondicional e sua fé em mim, mesmo quando eu duvidava de mim mesmo, foram meu alicerce.

À minha filha, Giovanna Maria Pereira Xavier, que me inspira diariamente a ser uma pessoa melhor, dedico este trabalho com a esperança de que minha conquista possa incentivá-la a perseguir seus próprios sonhos e objetivos.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Patrícia Santiago de Oliveira Patrício, sou profundamente grato pela sua orientação, paciência e pelas valiosas contribuições que fizeram este trabalho possível. Seu conhecimento e dedicação foram cruciais para o meu crescimento acadêmico, e suas orientações me ajudaram a superar os desafios com confiança.

Aos meus professores, cuja orientação, conhecimento e incentivo foram cruciais para meu crescimento acadêmico e pessoal, expresso minha profunda gratidão. Agradeço a cada um de vocês pelo tempo dedicado à minha formação, pelas valiosas lições e pelas oportunidades que me proporcionaram.

Dedico esta conquista a todos vocês, professores e amigos, na esperança de que meu trabalho contribua de alguma forma para o avanço da área de estudo e para a sociedade em geral. Que esta dedicação reflita meus sinceros sentimentos de gratidão e reconhecimento por todos que me ajudaram ao longo desta jornada.

RESUMO

Nos últimos cinquenta anos, a indústria de materiais poliméricos cresceu significativamente, com os plásticos substituindo materiais tradicionais como papel, madeira e metal. Este aumento no uso de plásticos trouxe o desafio do acúmulo desses materiais no ambiente devido à sua resistência à degradação. Atualmente, a produção de polímeros sintéticos segue um modelo linear, caracterizado pela extração de matérias-primas, fabricação, utilização e muitas das vezes o descarte inadequado, o que pode levar a um cenário em que até 2050 os oceanos contenham mais resíduos plásticos do que peixes. Essa preocupação tem levado empresas e organizações a buscarem alternativas para minimizar os riscos ambientais, resultando em um aumento nos estudos sobre polímeros biodegradáveis. Esses materiais têm a capacidade de se decompor por processos naturais, gerando subprodutos como água, dióxido de carbono e biomassa. No entanto, embora essa decomposição ofereça uma alternativa promissora para mitigar o impacto ambiental dos polímeros convencionais, é importante destacar que, em condições reais, a biodegradação raramente atinge 100%, tornando essencial considerar cenários ideais para seu aproveitamento pleno. A pesquisa em polímeros biodegradáveis abrange desde a produção de novos materiais até a caracterização detalhada de polímeros baseados em fontes renováveis. Este trabalho visa analisar as propriedades térmicas, estruturais e morfológicas de canudos biodegradáveis produzidos a partir de amido de mandioca e poliéster biodegradável. Foram estudados três canudos biodegradáveis denominados de CA1, CA2 e CA3. As amostras foram caracterizadas por meio de espectroscopia de infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de biodegradabilidade realizados de acordo com a norma OECD 301-B. Os resultados mostraram que os canudos com CA1 e CA2 apresentaram espectros de FTIR semelhantes, enquanto o CA3 exibiu variações. Com a análise de TGA também é possível analisar comportamento térmico entre os canudos, mostrando similaridade entre os canudos CA1 e CA2 e distinção térmica com o canudo CA3. A DSC indicou temperaturas de fusão para o Canudo CA1 entre 104 °C e 107 °C na primeira varredura e até 123 °C na segunda. O Canudo CA2 registrou temperaturas de fusão de 104 °C a 134 °C na primeira varredura e de 108 °C a 124 °C na segunda, com cristalização entre 32 °C e 57 °C. O CA3 apresentou uma faixa de cristalização mais alta, com fusão ocorrendo entre 106 °C e 124 °C. Nos testes de intumescimento, os canudos com maior teor de amido apresentaram maior absorção de água, com o Canudo CA1 apresentando intumescimento de 35,19%, o Canudo CA2 de 54,68% e o CA3 de 15,07%. As imagens de MEV revelaram que os canudos com CA1 e

CA2 de amido tinham uma fase contínua e estruturas filamentosas, enquanto o CA3 apresentava uma superfície mais lisa e menos ductilidade. Os testes de biodegradabilidade mostraram que nenhuma das amostras atingiu o limite de 60% de degradação do carbono orgânico em 28 dias conforme a norma OECD 301-B, com valores de perda de massa percentual variando entre 52,80% e 54,59% para os canudos CA1 e CA2 e 22,73% para o CA3. Apesar do potencial de biodegradação dos canudos como alternativas aos plásticos convencionais, há necessidade de aprimoramentos para aumentar sua taxa de biodegradabilidade. As análises realizadas forneceram uma compreensão detalhada das diferenças estruturais, térmicas e de absorção de água entre os diferentes tipos de canudos, destacando a necessidade de otimização na composição e nas condições de teste para melhorar a performance biodegradável dos materiais.

Palavras-chave: canudos biodegradáveis, amido de mandioca, poliéster biodegradável e biodegradabilidade.

ABSTRACT

Over the past fifty years, the polymer materials industry has grown significantly, with plastics replacing traditional materials such as paper, wood, and metal. This increased use of plastics has brought about the challenge of their accumulation in the environment due to their resistance to degradation. Currently, the production of synthetic polymers follows a linear model, characterized by the extraction of raw materials, manufacturing, utilization, and often improper disposal. This scenario could lead to a situation where, by 2050, oceans may contain more plastic waste than fish. This concern has driven companies and organizations to seek alternatives to minimize environmental risks, resulting in an increase in studies on biodegradable polymers.

These materials have the ability to decompose through natural processes, generating by-products such as water, carbon dioxide, and biomass. However, while this decomposition offers a promising alternative to mitigate the environmental impact of conventional polymers, it is important to note that, under real conditions, biodegradation rarely reaches 100%, making it essential to consider ideal scenarios for their full utilization. Research into biodegradable polymers spans from the production of new materials to the detailed characterization of polymers derived from renewable sources.

This study aims to analyze the thermal, structural, and morphological properties of biodegradable straws made from cassava starch and biodegradable polyester. Three biodegradable straws, labeled CA1, CA2, and CA3, were studied. The samples were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), and biodegradability tests conducted in accordance with OECD 301-B standards.

The results showed that the CA1 and CA2 straws exhibited similar FTIR spectra, while CA3 displayed variations. TGA analysis also allowed the evaluation of thermal behavior among the straws, revealing similarities between CA1 and CA2 and thermal distinctions with CA3. DSC indicated melting temperatures for CA1 ranging from 104 °C to 107 °C in the first scan and up to 123 °C in the second. CA2 recorded melting temperatures between 104 °C and 134 °C in the first scan and 108 °C to 124 °C in the second, with crystallization occurring between 32 °C and 57 °C. CA3 exhibited a higher crystallization range, with melting occurring between 106 °C and 124 °C.

In swelling tests, straws with a higher starch content showed greater water absorption, with CA1 exhibiting 35.19%, CA2 54.68%, and CA3 15.07%. SEM images revealed that the

starch-based CA1 and CA2 straws had a continuous phase and filamentous structures, while CA3 displayed a smoother surface and less ductility. Biodegradability tests showed that none of the samples reached the 60% degradation threshold for organic carbon within 28 days as specified by OECD 301-B standards. Percent mass loss values ranged from 52.80% to 54.59% for CA1 and CA2 and 22.73% for CA3.

Despite the biodegradation potential of these straws as alternatives to conventional plastics, improvements are needed to enhance their biodegradability rates. The analyses provided a detailed understanding of the structural, thermal, and water absorption differences among the various straw types, highlighting the need for optimization in composition and testing conditions to improve the biodegradable performance of these materials.

Keywords: biodegradable straws, cassava starch, biodegradable polyester, biodegradability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Representação da estrutura química da: amilose(a), amilopectina(b)	16
Figura 02 - Representação esquemática do processo de plastificação: (a) Água e aquecimento; (b) Água e fornecimento de energia (térmica e/ou mecânica); (c) Adição de plastificantes	17
Figura 03 - Esquema representativo do Ciclo Biogeoquímico do Carbono.	19
Figura 04 - Filme do homopolímero PHB-V (Poli(hidroxibutirato-co-valerato)) original (foto A) e após 15 dias de tratamento microbiano em coluna de solo (foto B).....	22
Figura 05 - Vias de Degradação de Polímeros por micro-organismos	23
Figura 06 - Caminhos da degradação microbiana de detritos plásticos.....	23
Figura 07 - Mecanismo da hidrólise enzimática de um éster, produzindo como produtos finais ácido graxo e álcool.....	24
Figura 08 – Teste Sturn.....	28
Figura 09 - CA1 (1 e 2), CA2 (3 e 4) CA3 (5 e 6).....	30
Figura 10 - Curva termogravimétrica (TG) para Canudo CA1, CA2, CA3, Amido de Mandioca e PBS	38
Figura 11 - Curva de aquecimento, resfriamento e aquecimento termogravimétrica DSC para Canudo CA1, Canudo CA2, CA3, Amido de Mandioca e PBS	39
Figura 12 - Espectros FTIR comparativo obtidos de Canudo CA1, CA2, CA3, Amido e PBS.....	42
Figura 13 - Teste de Intumescimento.....	43
Figura 14 - Imagem de MEV do Canudo CA3, Canudo CA1 e Canudo CA2	44
Fluxograma 01 - Fluxograma das tapas realizadas.....	30

LISTAS DE TABELAS

Tabela 01- Procedimento para preparo dos frascos.....	34
Tabela 02 - Parâmetros obtidos a partir das curvas Termogravimétricas (TG) para Canudo CA1, Canudo CA2, CA3, Amido de Mandioca, e PBS.....	37
Tabela 03 - Parâmetros Diferencial Calorimétrico (DSC) para Canudo CA1, Canudo CA2, CA3, Amido de Mandioca e PBS.....	38
Tabela 04 - Atribuições das principais bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR do PBS.....	40
Tabela 05 - Atribuições das principais bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR do Amido de Mandioca.....	41
Tabela 06 - Atribuições das principais bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR do PLA.....	41
Tabela 07 - Teste de Intumescimento.....	42
Tabela 08 - Resultado do teste de Biodegradabilidade.....	45

LISTAS DE ABREVIATURAS

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais

ATP – Adenosina Trifosfato

CI – Carbono Inorgânico

COT – Total Organic Carbon (TOC)

DOC – Dissolved Organic Carbon (DOC)

DRX – Difração de Raios – X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

OECD – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

PBS – Polibutileno Succinato

PCL - Policaprolactonas

PGA – Poli (Ácido Glicólico)

PHA – Polihidroxialcanoato

PHB – Polihidroxibutirato

PLA – Ácido Polilático

TGA – Análise Termogravimétrica

CA1 – Canudo 35% (65% amido e 35% PBS)

CA2 – Canudo 40% (60% amido e 40% PBS)

CA3 – Canudo Canudoca (Composição desconhecida. Embalagem diz que tem amido)

TPS - Thermoplastic Starch (Amido termoplástico)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVO	14
2.1 Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Polímeros Biodegradáveis	14
3.2 Amido: Aspectos Gerais	15
3.2.1 Plastificação	16
3.2.2 Reticulação.....	17
3.3 Polímeros Sintéticos Biodegradáveis.....	18
3.4 Processo de Biodegradação.....	19
3.5 Propriedades que afetam a Biodegradabilidade dos Polímeros	25
3.6 Avaliação da Biodegradação	27
3.7 Vantagens e Desvantagens da Biodegradação de Polímeros.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Materiais	29
4.2 Métodos	29
4.3 Avaliação de Biodegradabilidade Pronta: Teste de Evolução de CO ₂ , adotado em 1992 pela OECD.....	32
4.3.1 Pré-condicionamento do Inóculo	32
4.3.2 Preparação dos Frascos	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Análise térmica	36
5.2 Espectroscopia de Absorção na Região no Infravermelho (FTIR).....	40
5.3 Análise de Intumescimento.....	42
5.4 Análise morfológica dos canudos biodegradavel	43
5.5 Teste de Biodegradabilidade OECD 301-B.....	44
6. CONCLUSÃO	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas cinco décadas, a indústria de materiais poliméricos tem testemunhado um crescimento significativo. Nesse período, os plásticos emergiram como substitutos proeminentes para materiais tradicionais, como papel, madeira e metal. Com consequência da gestão inadequada de resíduo, há um desafio considerável associado a esses materiais que é o acúmulo no meio ambiente devido a sua dificuldade de biodegradação.¹ Atualmente, a produção de polímeros sintéticos segue um modelo linear unidirecional, caracterizado pela extração de matérias-primas, fabricação, utilização e descarte, resultando em um acúmulo alarmante nos oceanos e nos aterros.² Essa tendência preocupa, pois se nenhuma ação for tomada até 2050 é previsto que os oceanos contenham mais resíduos poliméricos do que peixes. Diante desse cenário surge uma crescente preocupação com as questões de descarte e gerenciamento pós-utilização desses materiais, levando empresas e organizações a buscarem alternativas para reduzir os riscos ambientais. Como resultado observa-se um aumento nos estudos dedicados a materiais com maior facilidade de decomposição.³

O campo de pesquisa e materiais biodegradáveis engloba uma ampla gama de atividades, desde o desenvolvimento a produção de novos materiais até a caracterização detalhada de polímeros e outros materiais baseados em fontes renováveis. Os pesquisadores estão constantemente buscando desenvolver compostos que possuam propriedades desejáveis para diversas aplicações, ao mesmo tempo em que são capazes de se decompor naturalmente no ambiente. Além disso, há um esforço significativo na melhoria dos métodos de teste de biodegradabilidade, visando garantir a precisão e a relevância dos resultados obtidos. Esses esforços são fundamentais para impulsionar a adoção de materiais mais sustentáveis em diferentes setores industriais, contribuindo para a redução do impacto ambiental causado pelos resíduos não biodegradáveis.⁴

Diante disso, o presente trabalho propõe a realização de uma avaliação tradicional utilizando a metodologia Ready Biodegradability 301-B de forma completa, além de descrever uma rota de análise de polímeros biodegradáveis, com foco especial no teste de evolução de CO₂. A rota de análise inclui técnicas como análise térmica, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de intumescimento, proporcionando uma avaliação abrangente da biodegradabilidade desses materiais. Essas técnicas são discutidas detalhadamente para demonstrar sua relevância e eficácia na caracterização e avaliação dos polímeros biodegradáveis.

2. OBJETIVO

Caracterizar os materiais a base de polímeros biodegradáveis produzidos a partir de amido de mandioca e polímero biodegradável.

2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades térmicas, estruturais e mecânicas dos canudos estudados.
- Comparar a morfologia dos canudos investigados.
- Avaliar a capacidade de intumescimento dos canudos.
- Estudar a biodegradabilidade dos canudos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polímeros Biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis são materiais que podem ser decompostos por processos naturais no ambiente, resultando em produtos como água, dióxido de carbono e biomassa. Essa capacidade de degradação é uma propriedade essencial que diferencia os polímeros biodegradáveis dos polímeros convencionais, que podem persistir no ambiente por longos períodos.⁵

Os polímeros biodegradáveis são compostos por cadeias moleculares longas, nas quais os monômeros estão ligados por meio de ligações covalentes. Eles podem ser derivados de fontes naturais, como amido, celulose e proteínas, ou sintetizados a partir de monômeros sintéticos, como poliésteres e policaprolactonas. Além disso, os polímeros biodegradáveis apresentam uma ampla gama de propriedades, como boa resistência mecânica, boa flexibilidade e transparência.⁶

Os polímeros biodegradáveis desempenham um papel fundamental na redução do impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. Ao contrário dos polímeros convencionais, que podem levar centenas de anos para se decompor, os polímeros biodegradáveis podem ser decompostos em um período relativamente curto em comparação

com os polímeros convencionais, reduzindo assim a acumulação de resíduos no ambiente. Os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos a partir de fontes renováveis, como plantas e microrganismos, diminuindo a dependência de recursos não renováveis⁴. Diversos materiais biológicos, como amido, celulose, proteínas e ácidos nucleicos, são utilizados como fontes de polímeros biodegradáveis de origem natural.⁷

O amido é uma das fontes mais comuns de polímeros biodegradáveis de origem natural. É encontrado em sementes, raízes, tubérculos, frutos de plantas e possui propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade e capacidade de gelatinização. As principais fontes de amido em grande escala são a mandioca, o milho e a batata. Essas culturas são amplamente cultivadas em várias regiões do mundo e possuem altos teores de amido em suas raízes ou tubérculos. Culturas como o milho e a mandioca oferecem altos rendimentos de amido, sendo que o amido de milho pode ser extraído em quantidades de cerca de 60-70% da massa seca, enquanto a mandioca oferece um rendimento de 20-30%. Outras fontes naturais incluem a celulose, que é o principal componente da parede celular das plantas, e as proteínas, como a gelatina e a caseína.⁸

Além das fontes naturais, os polímeros biodegradáveis também podem ser sintetizados a partir de monômeros sintéticos. Os poliésteres sintéticos são amplamente utilizados nessa categoria. Um exemplo comum é o Poliacido Láctico (PLA), que é produzido a partir do ácido láctico obtido de fontes renováveis, como amido de milho. O PLA possui boa processabilidade, resistência mecânica e é biodegradável em condições compostáveis.⁹

Outros tipos de Polímeros Biodegradáveis sintéticos incluem as Policaprolactonas (PCL), Poli-hidroxialcanoatos (PHA) e Poliésteres Alifáticos-Aromáticos (como o Poliacido láctico-co-ácido Glicólico), Polibutileno Succinato (PBS). Esses polímeros podem ser produzidos por processos de polimerização sintética controlada, resultando em materiais com diferentes propriedades mecânicas e de degradação¹⁰.

3.2 Amido: Aspectos Gerais

O amido é uma importante fonte de polímero biodegradável amplamente utilizado na indústria devido às suas propriedades versáteis. Trata-se de um polissacarídeo natural encontrado em diversas fontes vegetais, como milho, batata, trigo e mandioca. É composto principalmente por duas frações: amilose e amilopectina (Figura 01).¹¹

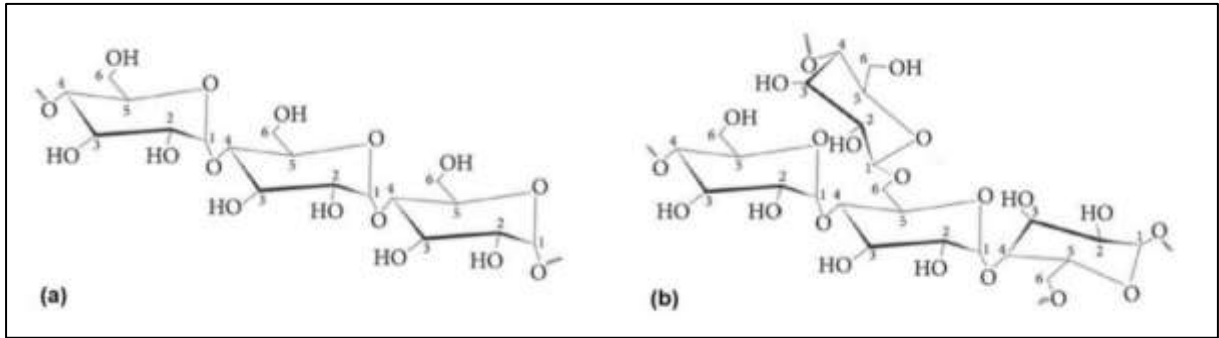


Figura 01. Representação da estrutura química da: amilose (a), amilopectina (b).¹²

Uma das principais vantagens do amido é a sua abundância na natureza e baixo custo de produção. Como é derivado de fontes renováveis, é considerado uma alternativa mais sustentável em comparação com polímeros convencionais derivados de recursos não renováveis, como o petróleo. Além disso, o amido possui boas propriedades de processamento, podendo ser transformado em filmes, revestimentos e embalagens por meio de diferentes técnicas, como extrusão e moldagem por injeção.¹³

No entanto, o amido também possui algumas limitações. Trata-se de um polímero hidrossolúvel, ou seja, suscetível à umidade, propriedade essa que afeta sua estabilidade e durabilidade. Para superar essa limitação, técnicas de modificação do amido, como plastificação e reticulação, são frequentemente aplicadas para melhorar suas propriedades mecânicas e de resistência à água.¹⁴

3.2.1 Plastificação

A plastificação do amido é um processo importante na produção de polímeros biodegradáveis. Essa técnica visa modificar as propriedades do amido, tornando-o mais flexível, resistente e estável, de modo a viabilizar sua aplicação em diversas áreas. O processo de plastificação envolve a adição de plastificantes, como glicerol, sorbitol ou polietilenoglicol, que interagem com as cadeias de amido e reduzem a cristalinidade, aumentando a flexibilidade e a capacidade de processamento do material. Os plastificantes atuam diminuindo as interações moleculares, promovendo maior mobilidade das cadeias poliméricas e conferindo características de plastificação ao material conforme (Figura 02).¹⁵

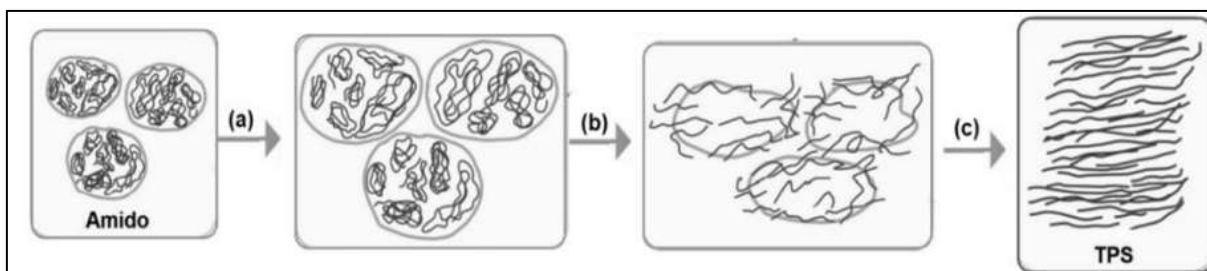


Figura 02 - Representação esquemática do processo de plastificação: (a) Água e aquecimento; (b) Água e fornecimento de energia (térmica e/ou mecânica); (c) Adição de plastificantes.¹⁵

Como consequência, há uma diminuição nas temperaturas de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g), além de uma melhoria na flexibilidade do material.¹⁷

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, geralmente, são moléculas pequenas e de baixa volatilidade. Entre os plastificantes utilizados na produção de filmes de amido para elaboração do TPS (Termoplástico de Amido), destacam-se os polióis, como glicerol, sorbitol e xilitol, além de ureia, frutose, glicose, sacarose, trietilenoglicol, trietanolamina, entre outros.^{18, 19}

O glicerol, comercialmente conhecido como glicerina, é um dos plastificantes de maior interesse na produção do TPS, sendo considerado não tóxico e apresentando um custo relativamente baixo em comparação a outros plastificantes²⁰. Segundo Thakur et al. (2019)²⁰, a eficiência dos plastificantes está diretamente relacionada à semelhança estrutural com o polímero.

3.2.2 Reticulação

A reticulação do amido é realizada através de agentes reticulantes, como aldeídos (por exemplo, glutaraldeído ou aziridinas), que promovem ligações cruzadas entre as cadeias de amido. Essas ligações covalentes formam uma rede tridimensional que aumenta a estabilidade térmica, a resistência mecânica e a resistência à umidade do material. A reticulação do amido também reduz sua solubilidade em água, conferindo-lhe maior resistência à degradação.¹⁴

A plastificação e reticulação do amido são processos complementares e podem ser combinados para obter polímeros biodegradáveis com propriedades sob medida. A plastificação melhora a processabilidade e flexibilidade do amido, enquanto a reticulação aumenta a estabilidade térmica e a resistência mecânica. Essas modificações permitem a produção de

filmes, revestimentos, embalagens e outros produtos biodegradáveis a partir do amido, com propriedades adequadas para diferentes aplicações.¹⁴

3.3 Polímeros Sintéticos Biodegradáveis

Os poliésteres sintéticos biodegradáveis são uma classe de polímeros derivados de fontes petroquímicas e ou fontes renováveis como plantas e outros recursos naturais que possuem a capacidade de se degradarem em condições ambientais específicas. Esses materiais são amplamente utilizados em diversas aplicações, como embalagens, dispositivos médicos, agricultura, têxteis e cosméticos, devido a sua versatilidade ao seu potencial de redução do impacto ambiental.¹⁶

Os poliésteres biodegradáveis são geralmente obtidos por meio da polimerização de monômeros de éster, formando cadeias poliméricas lineares. Um dos exemplos mais comuns de poliéster biodegradável é o ácido polilático (PLA). O PLA é produzido a partir da fermentação do amido de milho ou cana-de-açúcar para obter o ácido láctico, que é subsequentemente polimerizado. O PLA possui boa resistência mecânica, é transparente e pode ser processado por técnicas comuns de moldagem, como injeção e extrusão.¹⁷

Outro poliéster biodegradável amplamente utilizado é o Poli(hidroxibutirato) (PHB), que é obtido por meio da fermentação microbiana de açúcares ou óleos vegetais. O PHB possui propriedades semelhantes ao polipropileno, como boa resistência mecânica, rigidez e barreira a gases. No entanto, sua aplicação em larga escala é limitada devido ao alto custo de produção e a dificuldade de obtenção de polímeros com propriedades consistentes.¹⁹

Além do PLA e do PHB, existem outros poliésteres biodegradáveis, como o Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), o Poli(butileno succinato) (PBS) e o Poli(trimetileno carbonato). Cada um desses polímeros possui características específicas em termos de propriedades mecânicas, degradação, processabilidade e aplicações. A escolha do poliéster biodegradável adequado depende das exigências da aplicação específica e das condições de degradação desejadas.¹⁹

Os poliésteres sintéticos biodegradáveis oferecem uma alternativa aos polímeros convencionais não degradáveis, contribuindo para a redução do acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente. Eles apresentam a vantagem de serem produzidos a partir de recursos renováveis e serem biocompatíveis, o que os torna adequados para aplicações médicas e farmacêuticas. No entanto, a degradação controlada desses materiais ainda é um desafio em relação à obtenção de taxas de degradação adequadas e à manutenção das propriedades mecânicas durante o tempo de uso.²¹

3.4 Processo de Biodegradação

A biodegradação é o processo de decomposição de materiais por meio da atividade de organismos vivos, especialmente micro-organismos presentes no solo, ar e água. Esses micro-organismos, conhecidos como decompositores, desempenham um papel fundamental na decomposição da matéria orgânica complexa em elementos minerais, que podem ser reutilizados pelos seres vivos produtores ou reintroduzidos nos ciclos biogeoquímicos, como o ciclo do carbono, água, hidrogênio e enxofre. A Figura 03 ilustra o ciclo biogeoquímico do carbono, que está diretamente ligado à biodegradação, uma vez que o dióxido de carbono é um dos principais compostos resultantes desse processo. Nesse ciclo, são considerados compostos orgânicos e inorgânicos, fotossíntese, respiração, matéria orgânica terrestre e marinha, bem como processos como erosão e queima de combustíveis fósseis.²¹

Este ciclo está relacionado ao ciclo do oxigênio, uma vez que a fotossíntese é responsável tanto pela remoção do CO_2 como pela produção de O_2 , enquanto os processos respiratórios resultam na produção de CO_2 e remoção de O_2 . É importante destacar que as rochas e os sedimentos são o maior reservatório de carbono na Terra, com a maior parte dele na forma de carbono inorgânico, como os carbonatos.²²

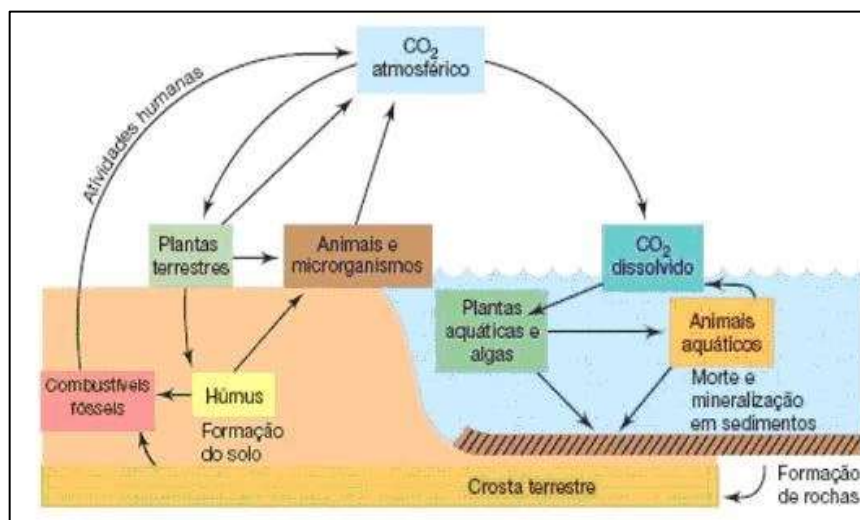


Figura 03 - Esquema representativo do Ciclo Biogeoquímico do Carbono.²³

Diversas comunidades microbianas podem colaborar em consórcio para degradar e quebrar o substrato, e uma vez que os micro-organismos estejam adaptados, a degradação do material ocorre de forma acelerada.²⁵ Processo pelo qual acontece em diferentes níveis

estruturais, tais como molecular, macromolecular, microscópico e macroscópico, dependendo do mecanismo.²⁴

A biodegradação é um processo natural de extrema importância para o equilíbrio dos ecossistemas. Os micro-organismos desempenham um papel fundamental nesse processo, utilizando a matéria orgânica como fonte de nutrientes para suas atividades metabólicas. Durante a biodegradação, parte das moléculas é incorporada pelos micro-organismos, enquanto o restante é oxidado por meio da respiração, resultando na liberação de subprodutos metabólicos na natureza. Dessa forma, elementos essenciais, como carbono, nitrogênio e outros compostos, são devolvidos ao ambiente na forma de moléculas mais simples, como dióxido de carbono, nitratos e fosfatos.²⁵

Ao longo do tempo, os seres humanos observaram e entenderam os processos naturais de biodegradação da matéria orgânica, o que lhes permitiu aproveitá-los para melhorar várias atividades diárias. Um exemplo disso é o uso do esterco como fertilizante na agricultura. A combinação de resíduos agrícolas e dejetos animais fornece uma fonte rica em nutrientes para as plantas. Esses resíduos atuam como substrato para os organismos decompositores, fornecendo materiais orgânicos prontamente disponíveis para degradação, resultando em uma ação fertilizante imediata. Além da agricultura, a biodegradação tem sido amplamente aplicada em diversas áreas, como no tratamento de esgotos e efluentes orgânicos que são resíduos líquidos contendo matéria orgânica proveniente de atividades domésticas, agrícolas ou industriais. Esses efluentes são tratados por meio de processos aeróbios (com uso de oxigênio) ou anaeróbios (sem oxigênio), visando a decomposição da matéria orgânica presente. A biodegradação também é utilizada na compostagem de resíduos orgânicos domésticos, na biorremediação de águas e solos contaminados, e na degradação de resíduos plásticos em aterros, contribuindo para a redução de poluentes e o reaproveitamento de recursos de forma sustentável.²⁶

O crescimento populacional e a expansão urbana têm resultado em um aumento significativo na produção de resíduos orgânicos biodegradáveis, assim como de materiais com longos ciclos de vida que são de difícil ou até mesmo não biodegradáveis. No passado, os estudos iniciais sobre biodegradação foram conduzidos com o intuito de melhorar as propriedades dos materiais poliméricos, visando protegê-los da decomposição causada por bactérias e fungos, conferindo-lhes resistência a degradação química e biológica.²⁷

No entanto, à medida que os volumes de resíduos sólidos de difícil degradação, como os plásticos, aumentam diariamente, a poluição ambiental se intensifica. O gerenciamento adequado dos resíduos plásticos, que representam a maior parte dos materiais descartados,

tornou-se uma prioridade. Entre as várias técnicas conhecidas de degradação polimérica, a biodegradação se destaca como uma alternativa menos agressiva ao meio ambiente. A biodegradação envolve a ação de micro-organismos na quebra de moléculas complexas em moléculas simples, que podem ser facilmente absorvidas pelos organismos e pelo ambiente.²⁸

A degradação de polímeros é um processo que causa alterações irreversíveis nas propriedades dos materiais poliméricos. Durante o processamento, uso e descarte desses materiais, eles estão sujeitos a vários tipos de intemperismos que desencadeiam reações de degradação, como a quebra das cadeias poliméricas, a eliminação ou substituição de cadeias laterais e a ruptura da estrutura do retículo cristalino. A degradação pode ser provocada por diferentes fatores, resultantes tanto do processamento quanto dos efeitos ambientais, e geralmente envolve a ação combinada de vários agentes. Esses agentes de degradação podem ser radiação, temperatura e atrito mecânico; químicos, como água, ácidos, bases, oxigênio, ozônio e outros compostos químicos; e biológicos, sendo os micro-organismos os principais representantes desse último grupo.²⁹

Os polímeros estão sujeitos a diferentes tipos de degradação, muitas vezes ocorrendo simultaneamente, e a forma e intensidade da interação entre os agentes degradadores e o material, determina o mecanismo de deterioração. Dentre os principais mecanismos de degradação de polímeros destacam-se: degradação térmica, fotoquímica, por radiação de alta energia, mecânica, abiótica (hidrólise e oxidação), por macro-organismos e por micro-organismos, este último sendo conhecido como processo de biodegradação.³⁰

A técnica de biodegradação tem sido utilizada há várias décadas para a degradação de polímeros naturais e sintéticos. No entanto, esse método de degradação é frequentemente caracterizado por sua lentidão, o que pode tornar sua aplicação inviável em alguns casos. Diante disso, o setor de polímeros buscou uma alternativa ao desenvolver materiais biodegradáveis, os quais representam uma opção menos prejudicial ao meio ambiente, valorizando seu uso.³¹

A biodeterioração de polímeros é um processo no qual ocorre a colonização da superfície por biofilmes. Esses biofilmes consistem em células microbianas imersas em uma matriz polimérica produzida por elas mesmas, composta por proteínas, polissacarídeos e micro-organismos, como bactérias, fungos, algas e protozoários. Essas películas se formam na superfície do material e contribuem para o desgaste do polímero. Essa corrosão resulta em várias alterações nas propriedades físicas e químicas do material, como redução nas dimensões, resistência, estabilidade térmica, cristalinidade. O contato dos micro-organismos com o material pode levar a efeitos como o mascaramento das propriedades superficiais e a contaminação do meio adjacente, aumento da liberação de aditivos e monômeros da matriz

polimérica, acúmulo de água e penetração de filamentos microbianos na matriz, resultando em inchaço da superfície, excreção de pigmentos lipofílicos pelos micro-organismos, que podem colorir o polímero, e a variação rugosidade, furos, fraturas e fragmentos.³²

Uma das transformações que ocorrem durante o processo de degradação é a cristalização do polímero. Esse fenômeno é resultado da ação de enzimas na interface amorfa/cristalina do material, levando à formação de pequenas esferas cristalinas na superfície. Devido à seletividade das enzimas na degradação, observa-se uma preferência pela deterioração da porção amorfa, que por ser menos organizada permite a difusão dessas enzimas pelo substrato. Consequentemente, as regiões amorfas são degradadas primeiro, enquanto as partes cristalinas e os esferulitos permanecem, conferindo um efeito cristalino. A Figura 04 ilustra um exemplo de um filme biodegradado com efeito cristalino. É possível observar um filme de PHB-V antes do tratamento biológico em coluna de solo e o mesmo filme após 15 dias de exposição a micro-organismos do ambiente em que foi incubado.³³

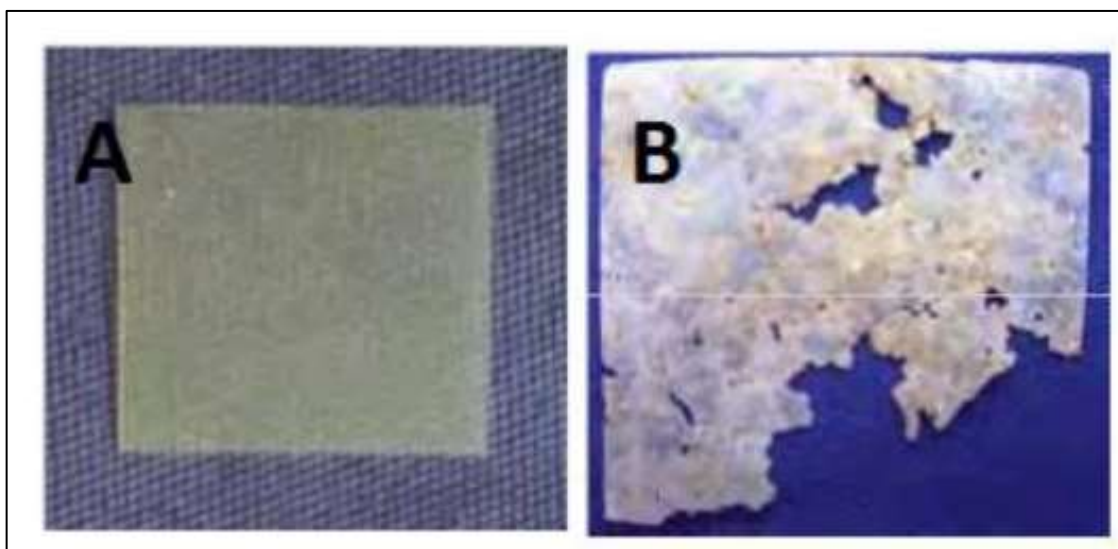


Figura 04 – Filme do homopolímero PHB-V (Poli(hidroxibutirato-co-valerato)) original (foto A) e após 15 dias de tratamento microbiano em coluna de solo (foto B).³⁴

Devido ao tamanho considerável e à insolubilidade em água das moléculas dos polímeros, os micro-organismos não conseguem transportar diretamente o material polimérico para o interior de suas células, onde ocorrem a maioria dos processos bioquímicos. Em vez disso, os micro-organismos excretam enzimas extracelulares que atuam na despolimerização do material na sua superfície. Esse processo de erosão superficial resulta na redução do peso molecular dos polímeros, gerando moléculas intermediárias hidrossolúveis que podem ser

assimiladas pelos micro-organismos e incorporadas em suas vias metabólicas. Esse processo é conhecido como despolimerização (Figura 05). Quando os produtos finais são biomassa, dióxido de carbono, água (quando a degradação é aeróbia) ou metano e gás sulfídrico (quando a degradação é anaeróbia), o processo chama-se mineralização (Figura 6).³⁵

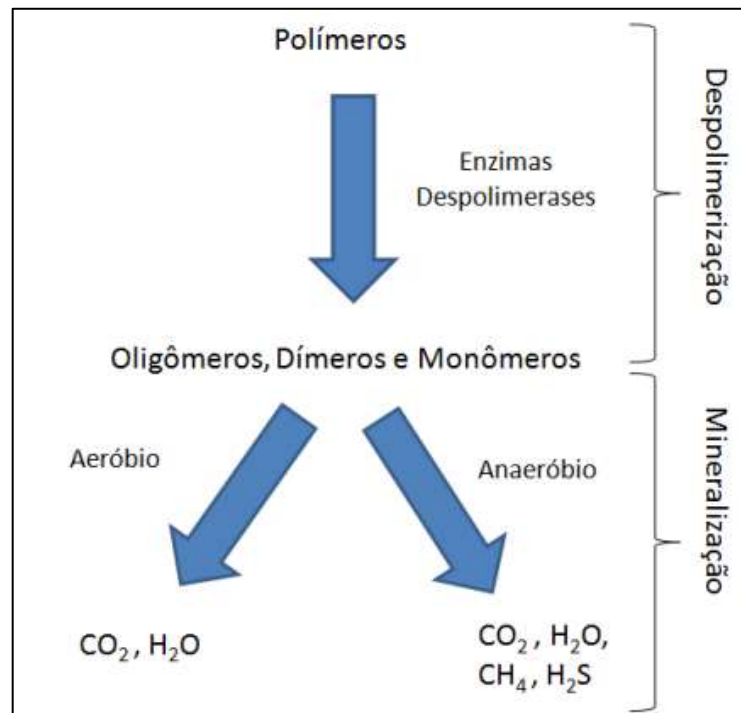


Figura 05 – Vias de Degradação de Polímeros por micro-organismos.³⁶

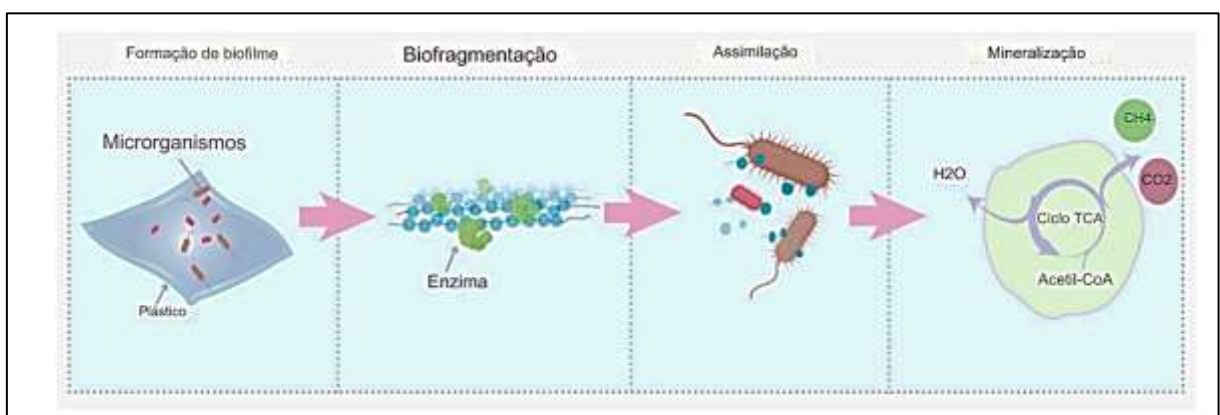


Figura 06: Caminhos da degradação microbiana de detritos plásticos³⁷.

A conformação stereoquímica do polímero também é um fator importante na biodegradação.³⁹ As enzimas excretadas pelos micro-organismos, conhecidas como despolimerases, desempenham um papel crucial nesse processo. As hidrolases são as despolimerases mais comumente encontradas, pois são responsáveis por catalisar a hidrólise de

ligações peptídicas e ligações de ésteres, que são tipos de ligações presentes em polímeros biodegradáveis.³⁸

A biodegradação de polímeros geralmente ocorre em duas etapas. A primeira etapa, conhecida como hidrólise biológica, envolve a ação das hidrolases sobre o material polimérico. A hidrólise pode ocorrer de várias maneiras, incluindo um mecanismo de reação que utiliza a tríade catalítica composta por aspartato, histidina e serina, conforme ilustrado na Figura 07. Nesse mecanismo, ocorre inicialmente uma interação entre o aspartato e o anel da histidina, formando uma ligação de hidrogênio. Em seguida, o anel da histidina é orientado para interagir com a serina. A histidina atua como uma base, desprotonando a serina e gerando um grupo alcóxido altamente nucleofílico.³⁹

O grupo alcóxido gerado nesse processo ataca a ligação éster presente no polímero, resultando na formação de um grupo álcool terminal e um complexo acil-enzima. Em seguida, a água ataca a ligação acil-enzima, resultando na produção de um grupo carboxila terminal e na liberação da enzima. Nessa fase da degradação, ocorrem alterações nas propriedades físicas do polímero, como descoloração, fragmentação e fragilidade.⁴⁰

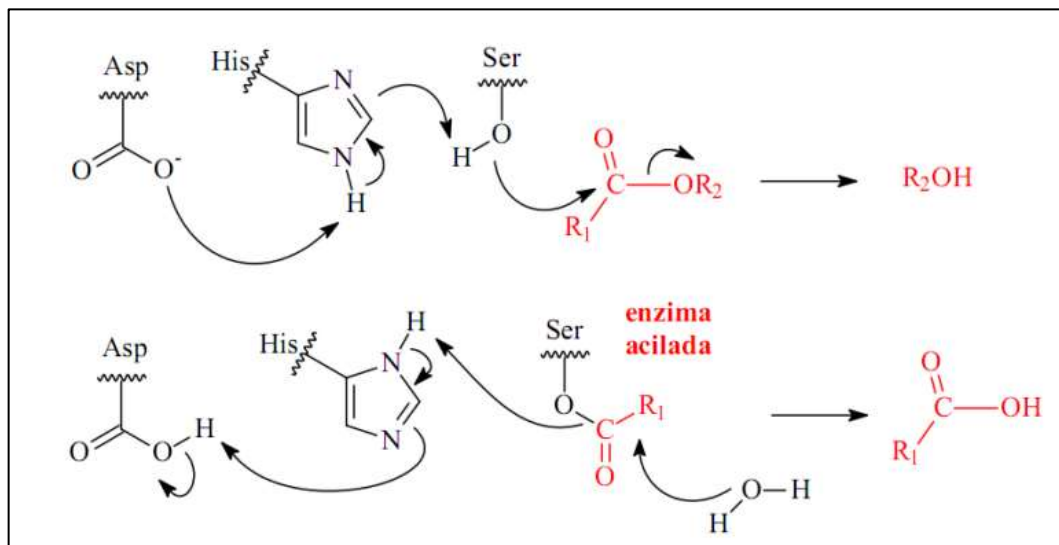


Figura 07 - Mecanismo da hidrólise enzimática de um éster, produzindo como produtos finais ácido graxo e álcool.⁴¹

Em sequência à hidrólise, ocorre a oxidação da matéria, que representa a segunda etapa da degradação dos polímeros. Nesse processo, tanto os compostos naturais quanto os sintéticos sofrem oxidação, resultando na síntese de adenosina trifosfato (ATP), uma molécula de energia.

Em condições aeróbias, o oxigênio atua como aceptor final de elétrons, permitindo a conversão completa do substrato em moléculas de dióxido de carbono.⁴²

Na última fase da degradação do polímero, ocorre a conversão dos fragmentos poliméricos em água, dióxido de carbono, metano (em condições anaeróbias), biomassa e energia.⁴³ Por esse motivo, uma das metodologias laboratoriais utilizadas para avaliar a biodegradação de polímeros é a medição do consumo de oxigênio ou da produção de dióxido de carbono, o que indica a ocorrência da biodegradação.⁴³

No entanto, é importante ressaltar que diferentes polímeros expostos às mesmas condições de degradação não se biodegradam na mesma taxa. Cada tipo de polímero possui um tempo de degradação específico, o que pode ser atribuído à variação em sua composição química.

3.5 Propriedades que afetam a Biodegradabilidade dos Polímeros

Um dos fatores fundamentais a ser destacado na biodegradação de plásticos é a complexidade da composição química de um polímero, pois é essa composição que influencia as propriedades físico-químicas do material e sua interação com o ambiente físico, afetando diretamente sua biodegradabilidade. Diversos aspectos desempenham um papel significativo na biodegradação desses materiais, incluindo o peso molecular, a temperatura de fusão, a presença de ligações hidrolisáveis e/ou oxidáveis nas cadeias, a natureza dos substituintes, a morfologia, o equilíbrio entre as interações hidrofílicas e hidrofóbicas, a área superficial, a flexibilidade conformacional, o grau de cristalinidade e a acessibilidade das enzimas.⁴⁴

A natureza hidrofílica da cadeia polimérica é fundamental para a acessibilidade dos micro-organismos degradadores, uma vez que a hidrólise enzimática é facilitada pela maior hidrofiliabilidade superficial do material. Para que um polímero seja biodegradável, é necessário que grupos hidrolisáveis estejam presentes e acessíveis na cadeia principal. O poli(ácidos lácticos) (PLA) diferem dos poli(ácidos glicólicos) (PGA) pela ausência de um grupo metila (CH_3) em cada unidade repetida. Isso torna o PGA mais hidrofóbico e aumenta o impedimento estérico, o que torna a molécula mais estável e menos suscetível ao ataque enzimático. Outra característica comum em polímeros são as ligações carbônicas (C-C) ramificadas, que, por serem hidrofóbicas, dificultam a hidrólise dessas partes do material e, consequentemente, impedem a biodegradação.⁴⁵

O peso molecular do polímero também desempenha um papel crucial na biodegradabilidade dessas substâncias. Polímeros de baixo peso molecular são mais facilmente

degradados biologicamente, uma vez que suas moléculas podem ser assimiladas pelos micro-organismos sem a necessidade de digestão extracorpórea do substrato. Portanto, polímeros de baixo peso molecular têm uma maior facilidade de degradação, enquanto polímeros de alto peso molecular, apenas alguns são biodegradáveis, como os poliésteres alifáticos.⁴⁶

Outra variável importante nas propriedades dos materiais poliméricos é o grau de cristalinidade. Polímeros com alta cristalinidade apresentam menor biodegradabilidade, pois nessas regiões a difusão de água é reduzida, dificultando o acesso das enzimas, que se restringem principalmente às regiões amorfas do polímero. Um exemplo desse tipo de polímero é o PLA, que, dependendo da relação e estereo configuração entre as unidades de ácido láctico, pode ocorrer na forma semicristalina ou completamente amorfa.⁴⁷

As interações entre diferentes tipos de polímeros também desempenham um papel na biodegradabilidade. Muitas vezes, os plásticos não consistem apenas em um único componente químico homogêneo, mas podem conter diferentes polímeros, como blendas, ou aditivos de baixo peso molecular. Um único polímero pode apresentar várias estruturas componentes, como copolímeros e outras diversidades de tipos. Essas diferentes estruturas de um polímero, mesmo tendo a mesma composição geral, podem afetar diretamente a acessibilidade do material às enzimas ou prejudicar sua biodegradabilidade. A miscigenação de polímeros é comum no mercado, visando melhorar as propriedades dos plásticos.⁴⁸

Os fatores ambientais também exercem influência na degradação dos polímeros, pois afetam a população microbiótica e a atividade dos diferentes micro-organismos. Parâmetros como umidade, temperatura, pH, salinidade, presença ou ausência de oxigênio e disponibilidade de nutrientes têm efeitos significativos na degradação desses materiais pelos micro-organismos. Portanto, essas condições ambientais devem ser consideradas ao testar a biodegradabilidade dos plásticos.⁴⁹

Os organismos degradadores possuem condições ótimas para um desempenho eficiente na degradação de materiais poliméricos, incluindo temperatura e umidade adequadas, pH, presença ou ausência de luz e disponibilidade de nutrientes. No entanto, as condições ambientais ideais podem variar para cada organismo. Por exemplo, os fungos podem atuar em uma faixa mais ampla de pH e temperatura do que as bactérias, enquanto as bactérias podem formar colônias em um tempo menor do que os fungos. Em termos de necessidade de nutrientes, tanto os fungos quanto as bactérias requerem fontes de carbono, nitrogênio e alguns minerais para seu desenvolvimento.⁵⁰

3.6 Avaliação da Biodegradação

A colonização de superfícies por micro-organismos pode causar alterações na configuração dos polímeros, que podem ser utilizadas como indicadores de ataque microbiano. Essas alterações podem resultar em uma série de danos ao material. A degradação microbiana frequentemente leva a mudanças na rugosidade da superfície, surgimento de furos, alterações de cor e modificações nas características físicas e químicas em geral.⁵¹

A fim de avaliar a biodegradação de materiais, foi necessário desenvolver técnicas de análise específicas. No entanto, essa necessidade também trouxe consigo um grande desafio: a falta de métodos padronizados amplamente reconhecidos em diferentes países e comunidades. Como resultado, têm sido utilizados métodos físico-químicos para quantificar a biodegradação, embora esses métodos não estejam completamente padronizados. Isso ocorre devido à complexidade de dois universos envolvidos, ou seja, os polímeros e os micro-organismos. O meio ambiente, por sua vez, é vasto e abrange uma variedade de organismos e ecossistemas, o que resulta em uma ampla gama de capacidades para degradar polímeros, que varia desde nenhuma degradação em certos ambientes até a completa degradação em outros.⁵²

Existem diversos métodos de avaliação de biodegradabilidade de polímeros, entre eles:

- **Plaqueamento em ágar** que consiste na inoculação de micro-organismos em um meio de cultura contendo o polímero, em condições favoráveis ao crescimento. Após a remoção dos micro-organismos, são analisadas as propriedades físicas e químicas do material, como ensaios mecânicos, absorção no infravermelho e UV-visível, além da análise da massa molar.
- **Marcação de carbono-14 radiativo (¹⁴C)** que envolve a diferenciação do CO₂ gerado a partir do metabolismo do polímero e o CO₂ proveniente de outras fontes de carbono, como o solo em colunas de solo ou o meio de cultura em testes realizados em laboratório.
- **Enriquecimento do solo** baseia-se no isolamento de espécies microbianas que crescem no polímero. Nesse método, um filme polimérico é incubado no solo por um determinado período, e em seguida, tanto o filme quanto os micro-organismos que se desenvolveram sobre ele são incubados em um meio adequado. Após um tempo específico, os micro-organismos são separados do filme para análise das alterações ocorridas no mesmo.
- **Teste "in vitro"** envolve dois métodos biológicos quantitativos. A respirometria que mede a atividade dos organismos por meio da absorção de oxigênio ou liberação de dióxido de carbono, como é o caso do Teste de Sturm, que avalia a capacidade de degradação dos fungos através da medição do CO₂ liberado durante o processo. Já a perda de massa da amostra consiste

em medir a massa do polímero antes e depois da degradação em condições controladas, como solos simulados, enzimas ou pool de micro-organismos, em condições de laboratório.

- **Teste de Sturm:** Sistema composto por um compressor de ar, um reator e dois recipientes coletores de CO_2 , um colocado antes e outro após o reator, todos conectados com mangueiras (Figura 08).⁵⁴

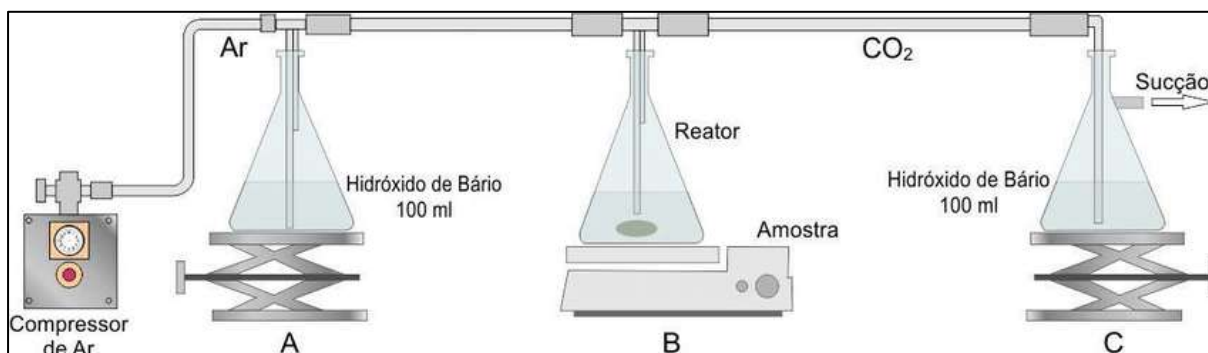


Figura 08 - Teste de Sturm.⁵³

3.7 Vantagens e Desvantagens da Biodegradação de Polímeros

A biodegradação é amplamente conhecida por suas vantagens. Entre elas, destaca-se a facilidade de adquirir a microbiota necessária para degradar polímeros específicos, uma vez que esses micro-organismos estão naturalmente presentes em ambientes naturais e de fácil acesso. Além disso, a biodegradação é uma técnica de aplicação simples e está se tornando cada vez mais difundida. Embora exija certos parâmetros ambientais, não requer condições ambientais difíceis de serem encontradas na natureza ou de serem simuladas em laboratório.⁵⁴

O poder degradador dos micro-organismos é vasto, permitindo sua exploração na deterioração de diversos materiais, não se restringindo apenas aos polímeros. Além disso, esse método é a alternativa mais "limpa" para a reincorporação dos componentes dos plásticos na natureza, alimentando os ciclos biogeoquímicos e reduzindo a quantidade de resíduos sólidos no planeta.

A biodegradação é uma técnica que minimiza o problema de contaminação e mostra-se economicamente mais viável do que certos processos não biológicos, como a incineração.

Em contrapartida, a biodegradação apresenta uma desvantagem significativa relacionada às suas limitações cinética química.^{47,30,56} Como um processo natural, a taxa de biodegradação ocorre em determinadas velocidades, que dependem de fatores ambientais, micro-organismos e características do polímero. Essa limitação é especialmente evidente em plásticos sintéticos recalcitrantes, que são considerados biodegradáveis apenas em escalas de

tempo muito longas e impraticáveis, o que os classifica como não biodegradáveis e inviabiliza seu tratamento por esse processo.⁵⁵

A Biodegradação tem um ponto de controle até o qual pode ser aplicada, uma vez que existe um limite mínimo de tempo que não pode ser acelerado de acordo com as necessidades da sociedade. Para contornar essa limitação, uma alternativa promissora é a produção de bioplásticos, mesmo que seu processo de fabricação seja mais caro. Esses materiais podem ser degradados por vias biológicas em um tempo mais curto, como é o caso dos plásticos oxibiodegradáveis, que se degradam em até 24 meses.

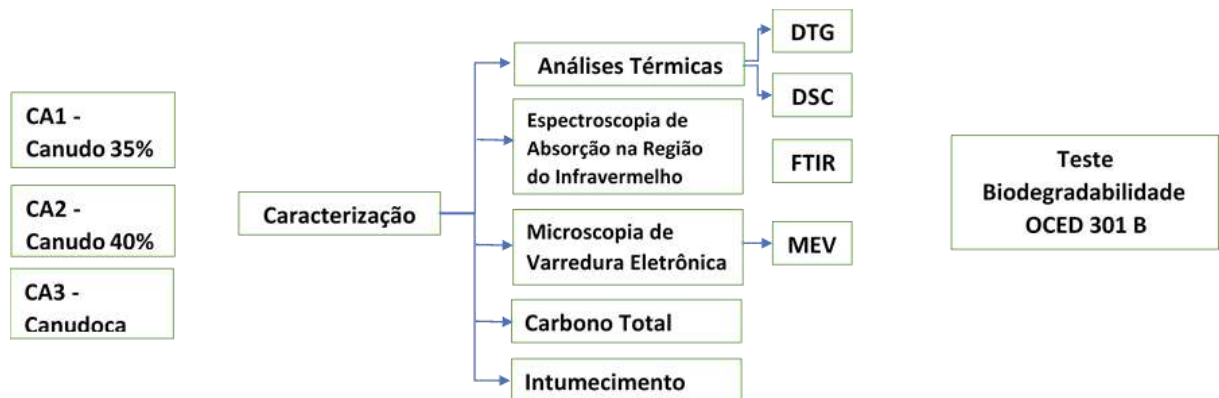
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foram analisados polímeros biodegradáveis, incluindo dois canudos produzidos pelo laboratório Intechlab, identificados como CA1 e CA2, compostos por amido de mandioca e PBS. Também foi analisado um canudo comercial, denominado CA3, cuja composição não era conhecida. Para caracterizar os canudos, foram examinados tanto o amido de mandioca quanto o polímero PBS, fornecidos pelo laboratório Intechlab, que compõem os canudos CA1 e CA2.

4.2 Métodos

Para a caracterização dos materiais, empregaram-se os seguintes métodos: Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Teste de Intumescimento, Determinação do Carbono Orgânico Total (TOC) e Avaliação de Biodegradabilidade Pronta: Teste de Evolução de CO₂, adotado em 1992 pela OECD (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) conforme fluxograma 01.



Fluxograma 01: Fluxograma das tapas realizadas.

As análises morfológicas dos canudos foram realizadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Tescan, modelo Vega 3. As imagens foram obtidas, utilizando um detector de elétrons secundários (SE) e elétrons retro espalhados (BSE), uma tensão de 20 kV. A análise foi realizada para avaliar a superfície dos canudos e comparar a sua estrutura morfológica.

O canudo foi cortado de forma a expor a sua seção transversal ou superfície de interesse. Em seguida, a amostra é montada em um Stub e submetida a um processo de metalização ou revestimento com uma fina camada de ouro ou outro metal condutor. Esse revestimento foi necessário para tornar a amostra condutora, permitindo a visualização no MEV, conforme Figura 09.



Figura 09: CA1 (1 e 2), CA2 (3 e 4) CA3 (5 e 6).

Realizaram-se medidas de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) utilizando-se um Espectrofotômetro IRPrestige–21, Shimadzu. As análises dos canudos CA1, CA2 e CA3 foram realizadas sob as seguintes condições: 40 varreduras na faixa de 4000

a 400 cm^{-1} , com o objetivo de avaliar a morfologia dos materiais, identificando características estruturais específicas e comparando as amostras para detectar possíveis diferenças ou alterações decorrentes de suas composições ou processos de fabricação.

As determinações termogravimétricas (TGA) dos canudos (CA1, CA2 e CA3), polímero PBS e do amido de mandioca foram realizadas em um equipamento analisador térmico TG-60H da marca Shimadzu. Aproximadamente 5,00 mg de cada amostra foram submetidos a um aquecimento da temperatura ambiente até 600°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio. A partir das curvas de TG obtidas, analisou-se a temperatura na qual ocorre a degradação térmica do material e sua estabilidade térmica.

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial dos canudos, polímero PBS e amido de mandioca foram realizadas em um equipamento analisador térmico DSC-60H da marca Shimadzu. Aproximadamente 5,00 mg de cada amostra foram submetidos com uma faixa de temperatura de 25°C a um aquecimento da temperatura ambiente até 450°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio, logo em seguida um resfriamento até -40°C e novamente aquecimento até 450°C . A partir das curvas de DSC podem ser obtidas informações sobre sua temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão, entalpia de fusão e comportamento térmico durante ciclos de aquecimento-resfriamento. Esses parâmetros são relevantes para determinar a estabilidade, a capacidade de processamento e a aplicação dos polímeros biodegradáveis⁵⁹.

O intumescimento ou inchamento do material polimérico foi realizado com um filamento de aproximadamente 25 mm de comprimento cada amostra. Os filamentos foram submetidos à secagem em estufa, a 100°C , por 30 minutos para retirada de qualquer umidade que o material possa ter absorvido. Em seguida, realizou-se a pesagem, em balança analítica da marca Shimadzu com resolução de 4 casas decimais repetindo a pesagem até que constatou massa constante. Os canudos foram submersos em 20mL de água destilada contida num béquer, à temperatura ambiente de 25°C , durante 30 minutos e 60 minutos. Após o período de ensaio, a amostra foi cuidadosamente removida do béquer, superficialmente seca rolando o material sobre uma toalha de papel, e em seguida, foi pesada novamente. Os cálculos do intumescimento foram realizados com base na variação de massa dos filamentos, utilizando a Equação a seguir.

Equação1: Cálculo Intumescimento

$$I = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100\%$$

W_1 = Massa do canudo úmido

W_2 = Massa do canudo seco após o intumescimento.

A análise de Carbono Total dos Canudos CA1, CA2, CA3, Amido de Mandioca e do lodo ativo foi realizada para determinação da quantidade de carbono orgânico presente no material que pode ser metabolizado por microrganismos durante o processo de biodegradação. Para o teste de biodegradabilidade essa informação é primordial pois sem os dados de carbono teórico das amostras, o resultado de análise OECD 301-B é impossível determinar a quantidade de CO₂ final liberado no teste de respirometria.

4.3 Avaliação de Biodegradabilidade Pronta: Teste de Evolução de CO₂, adotado em 1992 pela OECD.

Para avaliação de biodegradabilidade pronta dos canudos CA1, CA2 e CA3 foi realizada por meio do teste de evolução de CO₂, conforme o método descrito no teste 301-B. Esse método avalia a biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis, simulando condições de decomposição natural. As amostras dos canudos foram inoculadas com micro-organismos em um meio mineral aerado, sob condições controladas de umidade, temperatura e aeração. O CO₂ produzido foi capturado em frascos com solução de hidróxido de bário, e sua quantidade foi mensurada ao longo de 28 dias, sendo utilizada para determinar a taxa e a extensão da biodegradação. Esse teste fornece dados importantes sobre a capacidade dos polímeros em se decompor em condições aeróbicas, contribuindo para a avaliação de seu impacto ambiental (OECD 301).

4.3.1 Pré-condicionamento do inóculo

Conforme descrito no **teste 301-B** da OCDE, esse procedimento envolve a aeração do lodo ativado em meio mineral por um período de 5 a 7 dias, mantendo a temperatura controlada, geralmente entre 22°C e 25°C.

Assim, o pré-condicionamento do lodo ativado nas condições experimentais, juntamente com a aeração em meio mineral por 5 a 7 dias, é essencial para criar um ambiente propício à biodegradação.

4.3.2 Preparação dos Frascos

Para o experimento em questão, foram utilizados frascos de 1,0 litro contendo 0,8 litros de suspensão de meio mineral previamente aerado, juntamente com o inóculo. Após a preparação do meio, amostras da substância de teste e do composto de referência foram adicionadas separadamente aos frascos (Tabela 01). Essas adições foram feitas a partir de volumes conhecidos de uma solução estoque, de forma a alcançar concentrações entre 10 e 20 mg de carbono orgânico dissolvido (COD) ou carbono orgânico total (COT) por litro. Para garantir um controle adequado, alguns frascos não receberam adição de substâncias, sendo mantidos apenas com o inóculo para servirem como controle.⁵⁶

No caso de substâncias pouco solúveis, é recomendada a manipulação cuidadosa para garantir a homogeneização da substância no meio. Após a adição das amostras, os volumes das suspensões nos frascos foram completados até 0,8 litro com o meio mineral aerado. Adicionalmente, foi preparado um frasco destinado a testar a possibilidade de efeito inibitório da substância de teste. Nesse frasco, foram adicionados tanto a substância de teste quanto o composto de referência nas mesmas concentrações utilizadas nos demais frascos, para avaliar eventuais interferências entre as substâncias.⁵⁶

No caso do uso de hidróxido de bário para a captura de CO₂, três garrafas de absorção, cada uma contendo 100 mL de uma solução de hidróxido de bário a 0,0125 mol/L, foram conectadas em série com cada frasco experimental de 1 litro. É essencial que a solução de hidróxido de bário utilizada esteja livre de contaminantes como sulfatos e carbonatos, para garantir a precisão das medições de CO₂ produzido ao longo do experimento.⁵⁶

Tabela 01 – Procedimento para preparo dos frascos

Identificação	Descrição
1 e 2	Amostra e inóculo (Amostra suspensa)
3 e 4	Somente inóculo (Branco)
5	Referência e inóculo (Controle positivo)
6	Amostra e um esterilizante (Controle abiótico estéril)
7	Amostra, referência e o inóculo (Controle de toxicidade)

Fonte: “Ready Biodegradability: 301-B, CO₂ Evolution Test, adopted on 1992” (OECD, 1992).

Para iniciar o teste, foi realizada a borbulhamento de ar livre de CO₂ nas suspensões a uma taxa controlada de 30 a 100 mL/min. Durante os primeiros 10 dias do experimento, as análises de CO₂ foram realizadas a cada três dias, com o objetivo de monitorar a evolução da biodegradação. Após esse período inicial, as medições passaram a ser feitas, no mínimo, a cada cinco dias, até o 28º dia, permitindo a identificação precisa da janela de 10 dias, essencial para avaliar a biodegradabilidade da substância.⁵⁶

Nos dias designados para a medição de CO₂, foi retirada uma amostra de 10 mL da garrafa absorvedora mais próxima da amostra e titulada com uma solução de HCl 0,05 mol/L, utilizando fenolftaleína como indicador. As garrafas remanescentes foram movidas para mais perto da amostra, e uma nova garrafa contendo hidróxido de bário a 0,0125 mol/L foi adicionada ao final da série. As titulações foram realizadas conforme necessário, por exemplo, quando foi observada precipitação na primeira garrafa, mas antes que qualquer precipitação fosse visível na segunda, ou pelo menos uma vez por semana.⁵⁶

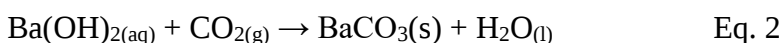
No 28º dia do experimento, foram retiradas amostras opcionais para análises de COD ou outras análises específicas de interesse. Após essas coletas, foi adicionado 1 mL de HCl concentrado a cada frasco, seguido de aeração durante a noite, com o objetivo de remover o carbono residual presente nas soluções.⁵⁶

O teste de biodegradabilidade OECD 301-B é considerado válido se a diferença entre os valores extremos nas duplicatas for inferior a 20% no momento em que a curva de biodegradação atinge um platô, ou ao final do teste, após a janela de 10 dias. O composto de referência é considerado biodegradável se atingir 60% de evolução de CO₂ em um período de 10 dias, contados a partir do momento em que se observa 10% de evolução de CO₂, sem exceder

o período máximo de 14 dias. Para avaliar a inibição, a substância de teste deve alcançar pelo menos 25% de liberação de CO₂ em 14 dias, indicando que a substância não é inibitória aos microrganismos.⁵⁶

Além disso, o teor de carbono inorgânico no início do teste deve ser inferior a 5% do carbono total presente na suspensão da substância de teste no meio mineral. A evolução total de CO₂ no branco do inóculo ao final do teste não deve exceder 40 mg/L. Caso sejam obtidos valores superiores a 70 mg CO₂/L, os dados e a técnica experimental devem ser revisados criticamente para verificar possíveis erros ou desvios.⁵⁶

Cálculo do CO₂ (por Titulometria)



Determina-se a diferença de volumes de HCl gastos entre as titulações dos ensaios com as amostras e com os brancos, e depois calcula-se a quantidade de CO₂ produzida.⁵⁶

A quantidade de CO₂ produzida é calculada a partir da quantidade de base restante na garrafa de absorção. Quando 0,0125 mol/L Ba(OH)₂ é usado como absorvente, a quantidade restante é avaliada por titulação com 0,05 mol/L HCl. (Assim, seriam necessários 10 ml de HCl para titular 100 ml de Ba(OH)₂).⁵⁶

Como 1 mol de CO₂ é produzido para cada mol de Ba(OH)₂ reagido com BaCl₂ e 2 mol de HCl são necessários para a titulação do Ba(OH)₂ restante, e dado que o peso molecular do CO₂ é 44 g, o peso de CO₂ produzido (mg) é calculado por:

Equação 4

$$\frac{0,05 \times (50 - V(\text{mL}) \text{ de HCl gasto}) \times 44}{2} = 1,1 \times (50 - V(\text{mL}) \text{ de HCl gasto})$$

Assim, neste caso, o fator para converter o volume de HCl titulado em mg de CO₂ produzido é 1,1. Calcular os pesos de CO₂ produzidos a partir do inóculo sozinho e do inóculo mais substância teste usando os respectivos valores de titulação; a diferença é a massa de CO₂ produzido apenas pela substância de teste. Por exemplo, se o inóculo sozinho dá uma titulação de 48 mL e o inóculo mais a substância teste dá 45 mL, CO₂ do inóculo = 1,1 x (50-48) = 2,2

mg CO₂ do inóculo mais substância de teste = 1,1 x (50-45) = 5,5 mg e assim o peso de CO₂ produzido a partir da substância de teste é de 3,3 mg.

Os resultados (massa de CO₂) obtidos em cada titulação são somados aos das titulações subsequentes, de modo a fazer-se a totalização do CO₂ desprendido ao longo do tempo de incubação.

Equação 5: Cálculo da porcentagem de degradação

A porcentagem de biodegradação é calculada a partir de:

$$\% \text{ degradação} = \frac{\text{massa CO}_2 \text{ produzido}}{\text{CO}_2 \text{ teórico} \times \text{massa subst. teste add.}} \times 100$$

ou,

$$\% \text{ degradação} = \frac{\text{massa CO}_2 \text{ produzido}}{\text{massa COT add no teste} \times 3,67} \times 100$$

Onde: 3,67 é o fator de conversão (44/12) para carbono em dióxido de carbono. Obtenha a porcentagem de degradação após qualquer intervalo de tempo somando a porcentagem dos valores de CO₂ teórico calculados para cada um dos dias, até aquele momento, em que foi medido.⁵⁶

No dia 29º, realizou as últimas análises de CO₂ evoluído.⁵⁶

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise térmica

As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas com o objetivo principal de avaliar a estabilidade térmica, ou seja, a temperatura de decomposição, dos canudos CA1, CA2 e CA3, do amido de mandioca e do polímero PBS. A interpretação dos dados obtidos permitiu obter informações valiosas sobre a estabilidade térmica, o teor de umidade, a degradação térmica e o comportamento de decomposição desses materiais, conforme demonstrado na Tabela 02. Além disso, foi possível comparar e avaliar o comportamento térmico dos três

canudos, e verificar se o comportamento térmico dos mesmos coincide com blendas de amido de mandioca e polímero PBS, validando, assim, os resultados obtidos na análise de FTIR.

Análise Termogravimétrica (TG)												
Material	%	Temperatura °C		%	Temperatura °C		%	Temperatura °C		%	Temperatura °C	
		T onset	T endset		T onset	T endset		T onset	T endset		T onset	T endset
CA1	10	35	110	50	180	330	30	330	410	10	440	600
CA2	4	35	110	43	150	280	43	280	340	8	340	425
CA3	4	35	280				93	280	440	3	440	650
Amido	14	35	130	50	150	330	36	330	530			
PBS							96	200	450	4	450	550

Tabela 02 - Parâmetros obtidos a partir das curvas Termogravimétricas (TG) para Canudo CA1, Canudo CA2, CA3, Amido de Mandioca, e PBS

Na Figura 10, observa-se que os canudos CA1 e CA2 apresentam quatro eventos térmicos. O primeiro evento, observado entre 35 °C e 110 °C, é característico da liberação de água e possíveis produtos voláteis, semelhante ao descrito para o amido. Subsequentemente, foi observado um segundo evento térmico, ocorrendo aproximado de 330 °C, que também se assemelha a um evento térmico observado na curva de TGA do amido de mandioca. A redução da temperatura do segundo evento observado das curvas dos dois canudos pode ter ocorrido devido a degradações parcial sofrida pelas cadeias de amido durante o processamento, uma vez que os materiais foram submetidos a elevadas temperaturas juntamente com o cisalhamento nas etapas de preparo do material e de moldagem. Um terceiro evento térmico foi identificado iniciando em 330 °C semelhantemente ao evento térmico do polímero PBS, observado em 380 °C. Por fim, um quarto evento térmico foi observado para os canudos compostos por CA1 e CA2, com 440 °C e 600 °C, caracterizando a degradação quase por completa dos materiais.

A curva TG do CA3 apresenta um perfil diferente das demais amostras contendo amido. Não foi observado perda de umidade nas temperaturas identificadas nas demais amostras. Para o canudo CA3 um primeiro evento térmico foi observado em 35 °C a 280 °C com perda de massa de 4% de massa. O segundo evento térmico ocorreu entre 280 °C e 440 °C. A similaridade dos eventos térmicos dos canudos compostos por CA1 e CA2 com os do amido de mandioca e do PBS sugere uma possível composição de ambos nos materiais. De fato, as composições de ambos são semelhantes, diferenciando em relação ao teor de polímeros. Já o canudo CA3 apresenta comportamento diferente dos canudos de CA1 e CA2.

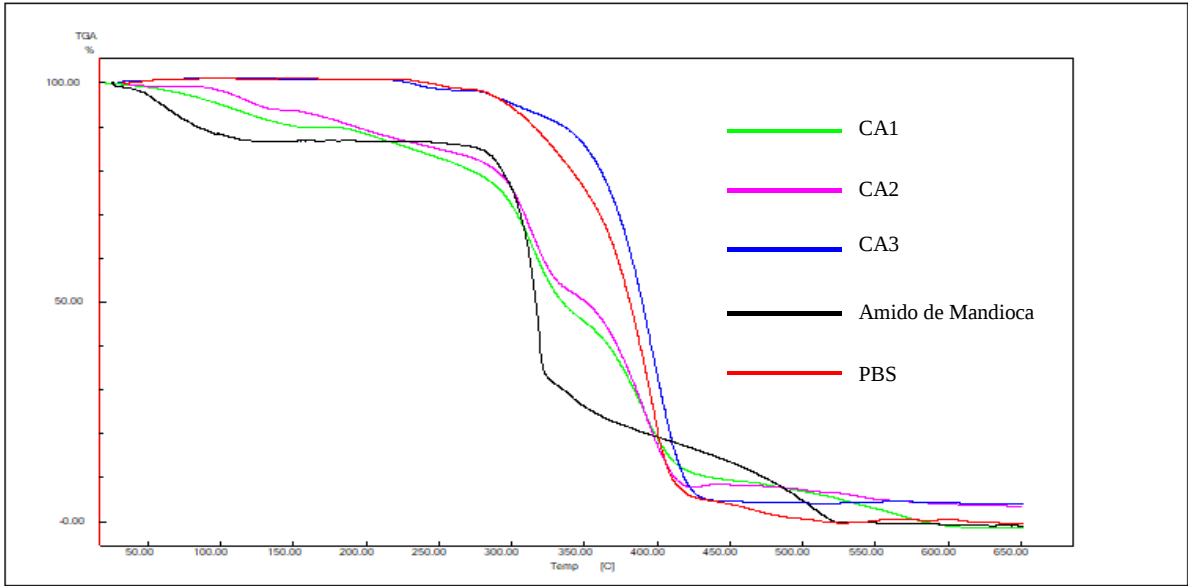


Figura 10 – Curvas termogravimétrica (TG) para as amostras Canudo CA1, CA2, CA3, Amido de Mandioca e PBS.

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizadas com propósito de obter informações essenciais sobre o comportamento térmico durante o aquecimento e resfriamento dos polímeros biodegradáveis conforme Tabela 03. Durante essas análises, foram identificados eventos de transição térmica, como a temperatura de transição vítrea (T_g), que reflete alterações na rigidez do polímero.

Análise Diferencial Calorimetria (DSC)						
Material	1º Evento		2º Evento		3º Evento	
	Temperatura °C		Temperatura °C		Temperatura °C	
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
CA1	104,32	107,94	60,52	45,05	104,51	123,15
CA2	104,95	134,27	32,14	57,54	108,29	124,45
CA3	106,26	124,52	68,33	63,92	106,44	111,6
Amido de Mandioca	31,60	32,53	65,18	48,7	68,49	77,38
PBS	106,33	124,63	57,04	52,87	106,73	127,89

Tabela 03 Parâmetros Diferencial Calorimétrico (DSC) para Canudo CA1, Canudo CA2, CA3, Amido de Mandioca e PBS

Baseando-se nas observações na Figura 11, as curvas DSC para os canudos de CA1 e CA2, verifica-se comportamentos distintos de fusão e cristalização dos polímeros em diferentes composições. Para o canudo de CA1, a temperatura de fusão inicialmente observada varia entre 104 °C e 107 °C e se estende até 123 °C na segunda varredura de aquecimento. A cristalização, por sua vez, acontece em uma faixa de temperatura mais baixa, de 60 °C a 45 °C.

No caso do canudo de CA2, as temperaturas de fusão são registradas em um intervalo mais amplo durante a primeira varredura, de 104 °C a 134 °C, e se estabilizam entre 108 °C e 124 °C na segunda varredura. Isso sugere uma fusão mais complexa que pode ser influenciada pela diferença na concentração de polímero. A cristalização deste canudo também ocorre em uma faixa mais ampla, de 32 °C a 57 °C, indicando a presença de diferentes famílias de cristais, que podem ser de tamanhos ou organizações diferentes.

Na curva do CA3 o pico associado à temperatura de fusão ocorre entre 104 °C e 134 °C e a cristalização entre 68 °C a 63 °C. Na segunda varredura foi identificado pico de fusão entre 106 °C a 111 °C. Quando comparado aos canudos CA1 e CA2, o CA3 tem uma faixa de cristalização mais alta, sugerindo que este polímero arranjo molecular diferente.

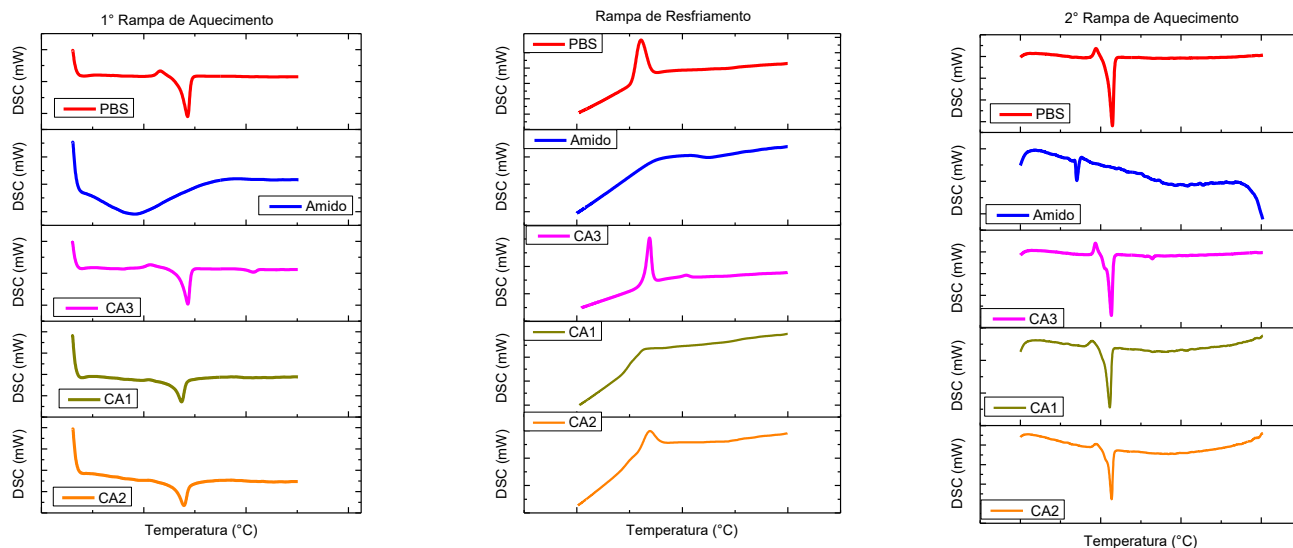


Figura 11 Curva de aquecimento, resfriamento e aquecimento termogravimétrica DSC para Canudo CA1, Canudo CA2, CA3, Amido de Mandioca e PBS.

5.2 Espectroscopia de Absorção na Região no Infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR é amplamente empregada para identificar as bandas características associadas aos grupos funcionais presentes no polímero PBS e no amido de mandioca. Para o polímero PBS (Polibutileno Succianto) e o amido de mandioca, algumas bandas características de absorção no espectro de infravermelho podem ser observadas no espectro de FTIR (Figura 12). As associações das bandas às vibrações de estiramentos dos grupos são descritas nas Tabelas 4,5,6.⁵⁷

As bandas observadas nos espectros de FTIR dos canudos CA1 e Canudo de CA2 na região entre 3500 e 3000 cm^{-1} , são associadas às vibrações de estiramento das ligações O-H presentes na estrutura do amido. Os resultados indicam a presença de amido na composição das duas amostras denominadas canudo CA1 e CA2. Entretanto, a existência dessas bandas não foi observada nos espectros de FTIR do canudo CA3. Três hipóteses foram consideradas para justificar esse resultado: i) ausência de amido na composição do material vase para produção do CA3, ii) baixo teor de amido ou iii) recobrimento do amido por outro polímero. As bandas que aparecem no intervalo entre 1750 e 1700 cm^{-1} associadas à vibração de estiramento das ligações C=O foram identificadas nos espectros de FTIR do PBS, canudos CA1, CA2 e CA3.

A principal banda do espectro de FTIR do amido refere-se às vibrações das ligações C-O e pode ser observada entre 1100 e 1000 cm^{-1} . Essa banda é verificada nos espectros do canudo CA1 e CA2. Tanto nos espectros do PBS, quanto no CA3, são observadas bandas nessa região, porém deslocadas para frequência maiores. Novamente, verifica-se, no espectro da amostra CA3 a ausência da banda que é típica do amido. Também foi observada a banda de 2960 cm^{-1} que é característica de ligações de C-H de cadeias carbônicas.

Tabela 04. Atribuições das principais bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR do PBS.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
1712 cm^{-1}	Representa as ligações C=O presentes no polímero
2950-3000 cm^{-1}	Associada às ligações C-H
1720-1700 cm^{-1}	Pode indicar ligações C=O de Ésteres.

Tabela 05. Atribuições das principais bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR do amido de mandioca.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
3200-3600 cm^{-1}	Relacionada aos grupos Hidroxila (OH)
2900-3200 cm^{-1}	Associada a ligações C-H.
1000-1100 cm^{-1}	Pode indicar ligações Glicosídicas

Para o polímero PLA (Ácido Polilático), as seguintes bandas características de absorção no espectro de infravermelho podem ser observadas na Tabela 06:

Tabela 06 Atribuições das principais bandas de absorção identificadas nos espectros de FTIR do PLA

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração
1750-1755 cm^{-1}	Indica as ligações C=O
1180-1185 cm^{-1}	Associada às ligações C-O-C
1050-1080 cm^{-1}	Relacionada às ligações C-O

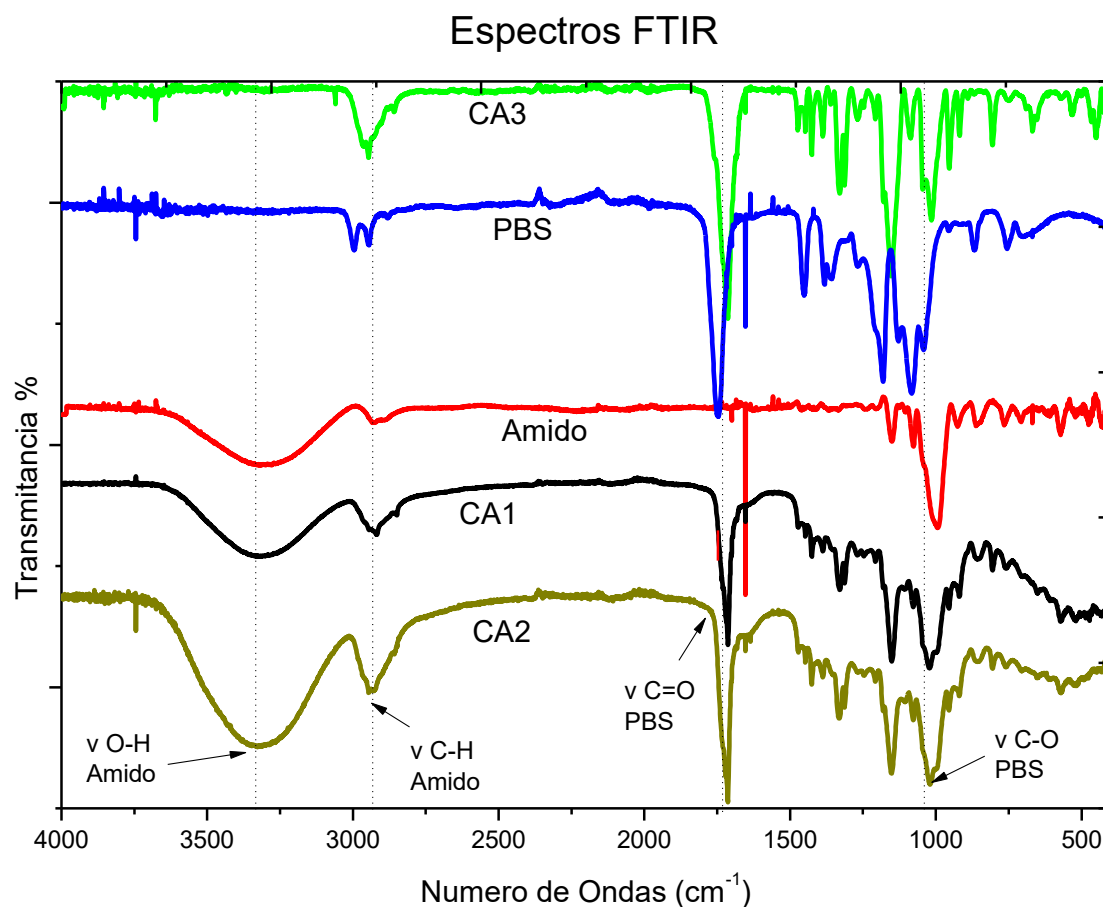


Figura 12 – Espectros FTIR comparativo obtidos de Canudo CA1, CA2, CA3, Amido e PBS

5.3 Análise de Intumescimento

Com base nos resultados do teste de intumescimento descrito, é possível concluir que dois dos três canudos biodegradáveis analisados demonstraram absorção de água, enquanto o terceiro apresentou baixa absorção de água no período destinado para o teste conforme Tabela 07.

Teste de Intumescimento						
AMOSTRA	Tamanho (mm)	Massa (g) Canudo	Massa (g) Condicionado	Massa (g) Umido	Massa (g) Recodicionado	Intumecimento (%)
CA 1	25,01	0,2357	0,2161	0,2417	0,1567	35,19
CA 2	24,78	0,2126	0,1967	0,2442	0,1107	54,68
CA 3	24,63	0,0582	0,0582	0,0683	0,0580	15,07

Tabela 07 – Dados obtidos a partir dos testes de Intumescimento

Essa diferença de comportamento entre os canudos pode ser atribuída à proporção entre os materiais utilizados na composição química dos canudos, como exemplo, no canudo CA2 que há maior teor de amido em sua composição do que o canudo CA1. Os canudos contendo teores elevados de amido termoplástico 65 e 60%, respectivamente, as amostras de canudo de CA1 e CA2, absorvem teores mais elevados de água, devido à maior hidrofiliabilidade dos grupos de amido. O CA3 observa-se menor teor de água quando comparado aos outros dois materiais conforme Figura 13. Isso se deve às diferenças de composição de material conforme sugerido pelas análises de FTIR e Análise Térmica TGA. Nos espectros de FTIR observa-se as bandas referentes a hidroxilas nas amostras de Canudo CA1e Canudo CA2 e no amido. Os grupos de hidroxilas são aptos a realizar interação de hidrogênio com a água.

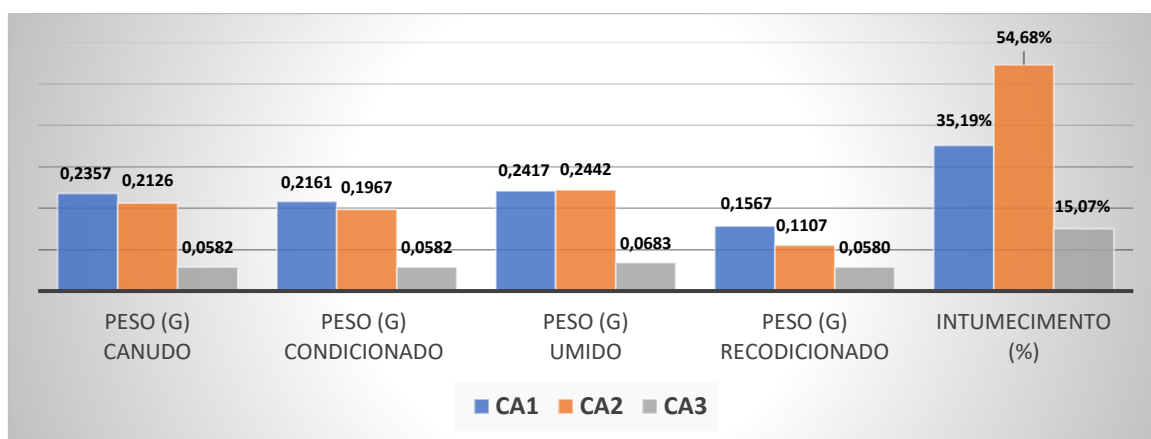


Figura 13 – Teste comparativo de Intumescimento

Esses resultados destacam a importância da realização de testes de intumescimento para avaliar a capacidade de absorção de líquidos dos materiais biodegradáveis, fornecendo informações essenciais sobre seu desempenho em diferentes condições ambientais. Além disso, esses resultados podem ser úteis no desenvolvimento e na seleção de materiais para aplicações específicas, garantindo a adequação dos produtos biodegradáveis às necessidades e aos requisitos do usuário final. A absorção de água em canudos biodegradáveis não é desejada e pode ser tolerada desde que não comprometa o formato da peça nem suas propriedades funcionais, no seu tempo de vida útil.

5.4 Análise morfológica dos canudos biodegradável

A microscopia de varredura eletrônica (MEV) é uma técnica utilizada para a análise da morfologia e estrutura superficial de materiais. As imagens obtidas estão mostradas na Figura 14.

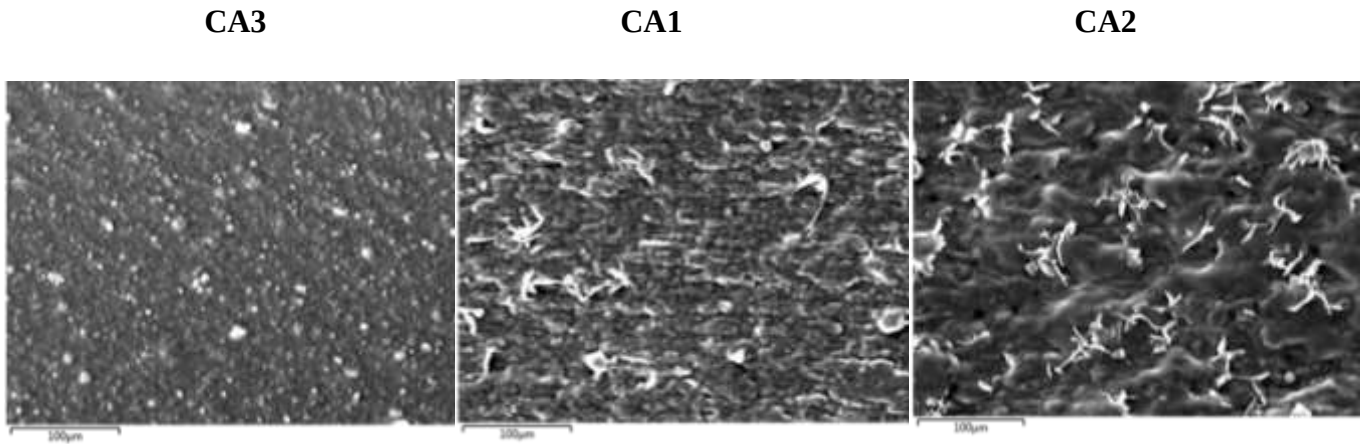


Figura 14 – Imagem de MEV do Canudo CA3, Canudo CA1 e Canudo CA2

É possível observar que as amostras de Canudo CA1 e Canudo CA2 apresentam morfologias semelhantes entre si. Ambos exibem presença de uma fase contínua e regiões contendo estruturas com morfologia semelhantes à de filamentos obtidos de rupturas após deformações com solicitação de tração. Também pode ser observada a presença de poucas estruturas esferoidais que apresentam semelhança com grânulos de amido não fundidos. Por outro lado, a análise da superfície no CA3 revela uma estrutura morfológica diferente dos canudos CA1 e CA2 indicando menos ductilidade, visto que não apresenta as estruturas em forma de fibras rompidas.

5.5 Teste de Biodegradabilidade OECD 301-B

O teste de biodegradabilidade foi conduzido utilizando o método OECD 301-B, e os resultados foram analisados com base nos dados fornecidos. A degradação percentual de carbono orgânico e a perda de massa foram calculadas para diferentes amostras de canudos.

De acordo com a norma OECD 301-B, um material é considerado prontamente biodegradável se pelo menos 60% do carbono orgânico for convertido em CO_2 em até 28 dias. Os resultados mostram que as porcentagens de degradação de carbono orgânico variaram entre as amostras, e nenhuma das amostras atingiu o limite de 60% de degradação em carbono orgânico conforme Tabela 08.

Os valores de perda de massa percentual para as diferentes amostras foram calculados de acordo com a tabela 08:

Tabela 08: Resultado do teste de Biodegradabilidade

AMOSTRA	Massa de CO2 Produzido	CO2 Teórico	Massa substancia teste add	BIODEGRADAÇÃO (%)
CA 1 - 1	253,440	480,03	1968,70	52,80
CA 1 - 2	237,290	678,53	1828,50	34,97
CA 2 - 1	244,570	628,90	1497,10	38,89
CA 2 - 2	289,135	529,65	1876,60	54,59
CA 3 - 1	115,120	506,50	578,90	22,73
CA 3 - 2	62,311	365,89	568,10	17,03
CI-1	152,350	498,23	1536,10	30,58
CI-2	138,380	367,55	1486,00	37,65

RESULTADO DO TESTE DE BIODEGRADABILIDADE

AMOSTRA	Massa de CO2 Produzido	CO2 Teórico	Massa substancia teste add	BIODEGRADAÇÃO (%)
CA 1 - 1	253,440	480,03	1968,70	52,
CA 1 - 2	237,290	678,53	1828,50	34,
CA 2 - 1	244,570	628,90	1497,10	38,
CA 2 - 2	289,135	529,65	1876,60	54,
CA 3 - 1	115,120	506,50	578,90	22,
CA 3 - 2	62,311	365,89	568,10	17,

As amostras de CA 1-1 e CA 1-2 apresentam uma taxa de biodegradação considerável, com valores de 52,80% e 51,73%. Esses resultados indicam que essas amostras têm uma boa capacidade de biodegradação, com mais da metade do material sendo decomposto durante o

teste. A semelhança nos resultados entre as duas amostras também sugere uma consistência no comportamento biodegradável do material CA 1. Já a amostra CA 2 - 1 apresenta uma taxa de biodegradação inferior (38,89%), enquanto a amostra CA 2 - 2 atinge uma taxa de 54,59%, uma das maiores observadas. A discrepância entre essas duas amostras pode estar associada a heterogeneidade na composição do material. Contudo, ambas as amostras CA 2 ainda mostram uma boa capacidade de biodegradação, especialmente se comparada as amostras CA 3.

As amostras de CA 3 apresentam as menores taxas de biodegradação, com 22,73% e 17,03%. Isso indica que o material CA 3 tem menor suscetibilidade à biodegradação, o que pode estar relacionado à sua menor capacidade de absorção de água, conforme mostrado nos testes de intumescimento. A absorção de água é um fator crucial na biodegradação, especialmente em materiais poliméricos. Materiais que absorvem mais água tendem a inchar, o que pode aumentar a área de superfície exposta e, assim, facilitar a ação dos micro-organismos. Como a amostra CA 3 apresentou menor absorção de água, é provável que o inchaço e a exposição superficial também tenham sido limitados, reduzindo a eficiência do processo de biodegradação. Por fim, a água é essencial para o crescimento e atividade de micro-organismos responsáveis pela degradação dos materiais. Se o material não absorve água de forma eficiente, o acesso dos micro-organismos à superfície e ao interior da amostra é dificultado, reduzindo a taxa de biodegradação.

6. CONCLUSÃO

A análise dos canudos biodegradáveis elaborados a partir de amido de mandioca e poliéster biodegradável forneceu informações fundamentais sobre suas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas, permitindo uma comparação detalhada entre as diferentes formulações. Os espectros de FTIR revelaram variações significativas na composição, especialmente no canudo CA3, que apresentou características distintas em relação aos canudos CA1 e CA2. A análise termogravimétrica evidenciou diferentes estágios de decomposição, com CA1 e CA2 mostrando perfis térmicos semelhantes, enquanto CA3 demonstrou maior estabilidade térmica, sugerindo uma estrutura interna diferenciada. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicou comportamentos térmicos variados, refletindo arranjos moleculares distintos.

Os testes de intumescimento mostraram que canudos com maior teor de amido tendem a absorver mais água, o que pode impactar sua funcionalidade em ambientes úmidos. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) evidenciaram morfologias

variadas: CA1 e CA2 apresentaram superfícies filamentosas, enquanto CA3 revelou uma superfície mais lisa, sugerindo diferentes processos de mistura e fabricação. Apesar das expectativas, os testes de biodegradabilidade, conforme a norma OECD 301-B, indicaram que nenhum dos canudos atingiu a meta de 60% de degradação em 28 dias, sugerindo que a composição química e a presença de aditivos que inibem a biodegradação têm um papel significativo.

Conclui-se que, apesar das propriedades distintas dos canudos de amido de mandioca e poliéster biodegradável que podem influenciar sua aplicabilidade, a baixa taxa de biodegradabilidade evidencia a necessidade urgente de ajustes na formulação e nas condições de teste. Recomenda-se a realização de estudos adicionais para identificar os fatores específicos que limitam a biodegradação, incluindo a análise de aditivos e o desenvolvimento de novas estratégias de processamento que possam favorecer a decomposição dos materiais em ambientes naturais.

Além disso, as metodologias utilizadas nesta pesquisa podem ser aplicadas a diversos polímeros biodegradáveis, possibilitando uma investigação sistemática de suas características funcionais e potencial biodegradabilidade. Essa abordagem é de grande relevância para o campo de pesquisa que busca minimizar o impacto ambiental dos polímeros não biodegradáveis. Ao compreender como diferentes composições influenciam as propriedades térmicas, estruturais e a degradação dos materiais, pesquisadores poderão desenvolver alternativas mais eficazes e sustentáveis, contribuindo para a criação de novos materiais que atendam às crescentes demandas ambientais e promovam uma transição para práticas mais ecológicas na indústria de plásticos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SILVA, Andréa Maria da; OLIVEIRA, Maria Luísa Pereira de; ALMEIDA, José Carlos de. Plásticos e sustentabilidade: desafios e soluções. **Revista de Polímeros**, v. 29, n. 3, p. 218-226, 2019.
- 2 - D. Hoornweg, P. Bhada-Tata, C. Kennedy, Meio Ambiente: A produção de resíduos deve atingir o pico neste século. *Natureza* **502**, 615–617 (2013).
- 3 - GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, 2017.
- 4 - KHAN, Fayaz Ali; SHAHID, Shazia; HUSSAIN, Muhammad. Biodegradable Polymers: A Solution to Reduce Waste Pollution. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 8, p. 2505-2524, 2021.
- 5 - EMIROGLU, Sertaç; YILMAZ, Yasin. Biodegradable Polymers and Their Environmental Impact. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 22, p. 28301-28312, 2021.
- 6 - NANDY, Tapan; SAHU, Saumya. Biodegradable Polymers: An Insight into Structures, Properties, and Applications. **Progress in Polymer Science**, v. 103, 2020.
- 7 - SHARMA, Bhaskar; DHIMAN, Rohit; RANA, Vikas. Biodegradable Polymers: A Step Towards Sustainability. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 39, n. 5, p. 13355-13370, 2020.
- 8 - AZEVEDO, Helena S.; REIS, Rui L. Biodegradable Polymers from Starch: From Fundamentals to Applications. **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics**, Elsevier, 2013.
- 9 - KAVITHA, Shanmugam; SIVARAJ, Ragupathy. Synthetic Biodegradable Polymers: Poly(lactic acid) and Its Copolymers. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 4, p. 1131-1145, 2021.
- 10 - GARCÍA-RODRÍGUEZ, Sandra; FERRÁNDIZ, Silvia. Synthetic Biodegradable Polymers: **Advances in the Synthesis and Applications of PCL, PHAs, and Other Polyesters**. **Polymers**, v. 13, n. 13, 2021.
- 11 - RAMESH, K.; KAVITHA, S.; KUMAR, M. S. Starch-based Biodegradable Polymers: Properties and Applications. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 5, p. 1491-1500, 2021.

- 12 - ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology** v. 35, n. 2, p. 215-236, 2015.
- 13 - BASHA, S. H.; HUSSAIN, S.; RAZA, A. Starch-Based Bioplastics: A Review on Properties and Applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, p. 1336-1341, 2021.
- 14 - MALAFATTL, J. O. D. et al. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO NA PRESENÇA DE UREIA. In: (Ed.). **A Geração de Novos Conhecimentos na Química** 2, 2021. cap. 22, p.237-249.
- 15 - LAGHA, M.; BELGACEM, N. F.; MARZOUK, M. Starch-Based Biodegradable Plastics: **Effect of Glycerol as a Plasticizer**. **Polymers**, v. 11, n. 11, 2019.
- 16 - YANG, M.; GENG, Y.; YU, Y. Biodegradable Polyesters: A Review on Synthesis, Properties, and Applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 24, 2021.
- 17 - CORRADINI, E. et al. **Amido Termoplástico**. Embrapa Instrumentação Agropecuária: 2007.
- 18 - EDHIREJ, A. et al. Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. **Starch**, v. 69, n. 1500366 p. 1-11, 2017.
- 19 - SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Plasticizing and antiplasticizing effects of glycerol and sorbitol on biodegradable cassava starch film. Semina: **Ciências Agrária**, v. 28, n. 1, p. 79-8, 2007.
- 20 - THAKUR, R. et al. Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1079-1089, 2019.
- 17 - SOUZA, Aline Paula Alves. **Polylactic acid (PLA): a source of obtaining natural Bioplastics**. 2017. 29. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Bacharelado) – Universidade Norte do Paraná- Unopar, Arapongas, 2017.
- 18 - LOPEZ-BARON, J.; TORO-VAZQUEZ, J. F.; VALLEJO, C. Polyhydroxybutyrate (PHB): **A Biodegradable Polymer for Applications in Food Packaging**. **Food Biophysics**, v. 15, n. 4, p. 232-247, 2020.
- 19 - KARTHIKEYAN, R.; SAKTHIVEL, M.; RAVI, S. Biodegradable Polyesters: A Comprehensive Review on Properties, Processing, and Applications. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 4, p. 1203-1226, 2021.
- 20 - MALINOVSKY, A.; PUSHPALATHA, K.; SARAVANAN, S. Biodegradable Synthetic Polyesters: A Review of Their Biocompatibility and Applications in Medicine. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 32, n. 3, 2021.
- 21 - HAASE, S.; STEFFEN, B.; KRAUS, J. Biodegradation and the Role of Microorganisms in Biogeochemical Cycles. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 30, p. 40699-40714, 2021.
- 22 - BERRY, J. A.; KAY, K. E.; LEWIS, T. The Global Carbon Cycle: A New Perspective. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 1, p. 311-328, 2020.
- 23 - Madigan, M. T., Martinko, J. M., Bender, K. S., Buckley, D. H., & Stahl, D. A. (2010). **Brock Biology of Microorganisms**. Pearson.
- 24 - WEI, R.; YAN, J.; LI, Y. Microbial Consortium for Biodegradation of Plastics: A Review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 5, p. 5624-5638, 2021.
- 25 - CHAPMAN, S. K.; HART, S. C.; KETTERINGS, Q. M. The Role of Microorganisms in Nutrient Cycling

- and Ecosystem Functioning: Biodegradation of Organic Matter. **Frontiers in Microbiology**, v. 11, 2020.
- 26 - HERNANDEZ, C. A.; ZANIN, G. M.; CARRILLO, N. The Role of Organic Waste in Sustainable Agriculture: Benefits of Using Manure as Fertilizer. **Waste Management**, v. 102, p. 12-20, 2020.
- 27 - RIVERA, J. G.; DELGADO, A. L.; ORTÍZ, M. M. The Challenge of Biodegradation in a Growing Urban Environment: Impacts of Population Growth and Urbanization on Organic Waste. **Waste Management & Research**, v. 38, n. 12, p. 1325-1334, 2020.
- 28 - HARTMANN, C.; HEINZE, T.; KOTZEK, S. The Role of Biodegradation in Reducing Plastic Waste: Mechanisms and Environmental Impact. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 15, p. 9489-9504, 2020.
- 29 - RIVERA, J. A.; BAZÁN, M. M.; GARCÍA, M. S. Mechanisms of Polymer Degradation: **Factors Influencing Environmental Persistence**. **Polymers**, v. 12, n. 7, p. 1545, 2020.
- 30 - HARTMANN, C.; DUDDA, H.; PAUL, R. Mechanisms of Polymer Degradation: An Overview of Environmental and Biological Influences. **European Polymer Journal**, v. 136, p. 109-118, 2020.
- 31 - MOHAMMAD, S.; HASHIM, A.; SHAH, A. A. Advances in Biodegradable Polymers: A Review of Properties, Applications, and Challenges. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 2, p. 446-462, 2021.
- 32 - ANTU, C.; HARTMANN, C.; BOLAN, N. S. Biodeterioration of Synthetic Polymers: Mechanisms and Impact of Biofilm Formation on Material Properties. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 148, p. 104-112, 2020.
- 33 - KIM, J. H.; JUNG, J.; LEE, K. Enzymatic Degradation of Biodegradable Polymers: The Role of Crystallinity in the Degradation Process. **Biotechnology Advances**, v. 39, p. 107-115, 2019.
- 34 - Gonçalves, C. J. (2009). Degradação de blendas de poli(ácido láctico)/poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PLA/PBAT) em solo (Tese de doutorado). **Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil**.
- 35 - GHAZALI, N. M.; MURTAZA, A.; HASHIM, N. A. Enzymatic Degradation of Biodegradable Polymers: **Mechanisms and Environmental Implications**. **Polymers**, v. 13, n. 11, p. 1691, 2021.
- 36 - PREMRAJ, R.; DOBLE, M. Biodegradable plastics: microbial degradation and perspectives. In: DOBLE, M.; KUMAR, A. (Eds.). **Green Composites: Properties, Design and Life Cycle Assessment**. Boca Raton: CRC Press, 2010. p. 401-436.
- 37 - CHEN, J.; WANG, X.; ZHANG, Y. The Role of Polymeric Materials in Biodegradation Processes: A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, [S.l.], v. 25, n. 1, p. 593, jan. 2024. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1422-0067/25/1/593>. Acesso em: 31 ago. 2024.
- 38 - SHEIKH, M. A.; ALI, S. W.; JAIN, P. K. Biodegradation Mechanisms of Polymeric Materials: Enzymatic Roles and Environmental Impacts. **Biotechnology Reports**, v. 29, p. e00586, 2021.
- 39 - GARCÍA, M. A.; ANTONIO, L. S.; YANES, J. Enzymatic Hydrolysis of Biodegradable Polymers: Mechanisms and Applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 151, p. 1126-1136, 2020.
- 40 - TEJADA, A. R.; SALGADO, J. C.; MARTÍNEZ, D. J. Enzyme-catalyzed Hydrolysis of Biopolymers: Mechanistic Insights and Applications. **Biotechnology Advances**, v. 40, p. 107-118, 2019.
- 41 - SILVA, E. M. Biotransformação de Compostos Orgânicos. **Universidade Federal do Tocantins, Campus**

do Gurupi, 2011b.

- 42 - MISHRA, P.; PAREEK, V.; KHARE, S. K. Biodegradation and Bioremediation of Synthetic Polymers: Mechanisms and Applications. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 2, p. 1364-1380, 2020.
- 43 - KREGER, S. M.; VASCONCELOS, A. F.; FISCHER, S. Monitoring Biodegradation of Polymeric Materials by Measuring Oxygen Consumption and Carbon Dioxide Production. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 22, p. 1-11, 2019.
- 44 - BASHA, S. H.; HUSSAIN, S.; RAZA, A. Factors Influencing the Biodegradation of Polymers: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, p. 1342-1350, 2021.
- 45 - BASHA, S. H.; HUSSAIN, S.; RAZA, A. Influence of Chemical Structure on Biodegradation of Polymers: A Review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 491-509, 2021.
- 46 - DUMITRESCU, A.; HOGAN, B.; HOSSEINI, S. The Role of Molecular Weight in the Biodegradability of Polymers: A Review. **Polymer Degradation and Stability**, v. 178, p. 109210, 2020.
- 47 - SILVA, M. M.; CARRILHO, E.; FONSECA, R. P. Influence of Crystallinity on the Biodegradability of Polylactic Acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, p. 49353, 2020.
- 48 - ABREU, F. L.; FARIAS, M. D.; SOUZA, J. F. Influence of Polymer Blends and Additives on the Biodegradability of Plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 183, p. 109395, 2020.
- 49 - MARTINS, M. A.; CAVALCANTI, L. S.; SOUSA, D. P. Environmental Factors Affecting the Biodegradation of Plastics: A Review. **Waste Management**, v. 102, p. 301-311, 2020.
- 50 - CARRILHO, C. D.; SOUZA, R. F.; JÚNIOR, L. M. Influence of Environmental Conditions on the Microbial Degradation of Polymers. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 55, n. 2, p. 125-135, 2020.
- 51 - KARTHIK, D.; RAO, P. V.; SAMPATH, K. Microbial Induced Surface Modifications in Polymers: Implications for Biodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 180, p. 109318, 2020.
- 52 - GAGNON, C.; HÉBERT, S.; TARDIF, M. Challenges in the Standardization of Biodegradability Testing Methods for Polymers: A Review. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 12, p. 7542-7551, 2020.
- 53 - Kumar, M., Shedbalkar, U. U., & Jafar, M. S. (1983). **Biodegradation of Polymeric Materials**. **Polymer News**, 8(6), 340-344.
- 54 - CHAMPOUR, M.; DA SILVA, A. R.; BELLINI, M. Biodegradation of Polymers: A Green Approach for Waste Management. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123453, 2021.
- 55 - RATANAPRASERT, C.; TANGKAWAT, C.; GUNDA, N. K. Limitations and Challenges of Biodegradation of Synthetic Plastics. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 33050-33066, 2021.
- 56 - OCDE. Teste de Biodegradabilidade de Polímeros: Teste 301-B. Paris: **Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico**, 1992.
- 57 - SILVA, J. R.; ALMEIDA, C. S.; SOUZA, M. A. Characterization of PBS and Cassava Starch Biopolymer Blends by FTIR Spectroscopy. **Journal of Polymer Science**, v. 58, n. 7, p. 1234-1245, 2022.
- 58 - Fonseca, M. A., Oliveira, L. C., & Barbosa, R. A. (2022). Modificação do amido para aplicações em embalagens biodegradáveis: Reticulação e suas consequências. **Revista Brasileira de Polímeros**, 33(4), 205-218.
- 60 - IBRAHIM, M. I. J. et al. Physical, thermal, morphological, and tensile properties of cornstarch-based films as affected by different plasticizers. **International journal of food properties**, v. 22, n. 1, p. 925– 941, 2019.

