CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

THAÍS MUNIQUE SALES LEITE HIPÓLITO

ESTUDO COMPARATIVO DE BIODEGRADABILIDADE E DE PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE CANUDOS BASEADOS EM PBS E AMIDO.

BELO HORIZONTE
2025

THAÍS MUNIQUE SALES LEITE HIPÓLITO

ESTUDO COMPARATIVO DE BIODEGRADABILIDADE E DE PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE CANUDOS BASEADOS EM PBS E AMIDO.

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.

‘Orientador: Profa. Dra. Patricia Santiago de Oliveira Patrício.

BELO HORIZONTE

2025

Hipólito, Thaís Munique Sales Leite .
H667e Estudo comparativo de biodegradabilidade e de propriedades físico-químicas de canudos baseados em PBS e amido / Thaís Munique Sales Leite Hipólito. – 2025.
99 f. : il.
Orientadora: Patrícia Santiago de Oliveira Patrício.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2025.
Bibliografia.

1. Polímeros - Biodegradação. 2. Sustentabilidade. 3. Amido. 4. Poliésteres. 5. Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico. I. Patrício, Patrícia Santiago de Oliveira. II. Título.
CDD: 668.42

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecária: Rosiane Maria Oliveira Gonçalves - CRB6-2660

THAÍS MUNIQUE SALES LEITE HIPÓLITO

ESTUDO COMPARATIVO DE BIODEGRADABILIDADE E DE PROPRIEDADES FISICO-QUÍMICAS DE CANUDOS BASEADOS EM PBS E AMIDO.

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, 17 de janeiro de 2025.

Aprovado pela Banca Examinadora:

_____

Profa. Dra. Patricia Santiago de Oliveira Patrício (Orientador)

_____

Profa. Dra. Lucilaine Valéria de Souza Santos

_____

Prof. Dr. Márcio Oliveira Alves

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, expresso minha profunda gratidão ao Criador por todas as sincronicidades que permearam minha trajetória nos últimos anos, culminando na oportunidade ímpar de participar deste notável projeto e conviver com profissionais de excelência.

Ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química, em associação com o CEFET-MG, agradeço o suporte infraestrutural e financeiro proporcionado ao longo do desenvolvimento desta pesquisa. Trata-se, certamente, de um programa de excelência, com um corpo docente altamente qualificado. Apesar de sua recente implantação, sua relevância social e acadêmica certamente impulsionará sua ascensão nos rankings de avaliação nos próximos anos.

À Professora Patricia, minha estimada orientadora, expresso minha profunda gratidão por ter confiado em minhas capacidades ao aceitar orientar-me neste trabalho, e por renovar essa confiança nas etapas finais. Agradeço pelos ensinamentos valiosos, pela paciência e dedicação, pelas inúmeras gentilezas e pela compreensão demonstrada em momentos delicados. Sua presença foi fundamental em diversas fases deste trabalho, e seu empenho transcendeu o formalismo profissional, revelando uma pessoa de caráter ímpar.

À Professora Lucilaine, expresso minha profunda gratidão pelo apoio concedido a este projeto, incluindo as frutíferas trocas de ideias e a viabilização de análises cruciais para o desenvolvimento desta pesquisa. Agradeço por sua constante disponibilidade e presteza em auxiliar-me sempre que necessário. Algumas pessoas, como anjos, surgem em nossas vidas para nos amparar nos momentos de maior necessidade, tornando-se bênçãos inestimáveis. Praticidade e competência são atributos que a definem com precisão. Receba meu afeto e admiração sinceros.

Ao Professor Patterson, por ter dispendido de seu tempo, voluntariamente, várias vezes para a discussão deste trabalho, pelas alternativas práticas propostas quando não conseguíamos enxergar possibilidades, por suas gentilezas e grandes contribuições a todo o grupo do INTECHLAB.

Ao Professor Ildefonso Binatti, sou muito grata por sua contribuição no meu aprendizado de Química Orgânica, uma disciplina que, embora temida por muitos estudantes, foi brilhantemente ministrada. Agradeço também por ter me concedido a oportunidade de participar um pouco dos experimentos de biodegradação conduzidos pela Yasmin, o que fortaleceu meu conhecimento sobre o tema, permitiu-me exercitar a confiança em minhas habilidades e ampliar minha visão do teste por meio da troca de experiências. Estendo meus agradecimentos à Yasmin pela confiança depositada.

Aos meus estimados colegas de profissão e de mestrado, Alexandro e Wadson, expresso minha profunda gratidão pela parceria constante e pelo apoio mútuo ao longo desta jornada. Estendo meus agradecimentos a todos os colegas do Intechlab, com especial destaque para Amanda, Ítalo, Fabiane e Íngrid. A convivência com vocês tornou momentos desafiadores mais suportáveis e a caminhada mais prazerosa.

Aos meus amados familiares, todos eles, meu esteio e porto seguro, mas especialmente àqueles que, com generosidade e solicitude, auxiliaram-me na gestão do meu tempo de dedicação a este trabalho, seja por meio do preparo de uma refeição ou cuidando do meu filho para que eu pudesse me dedicar à escrita científica. Sou imensamente afortunada por tê-los ao meu lado nesta jornada: Peryclez, Theo, Sandra e Paôla.

RESUMO

Na busca por soluções para reduzir o descarte de plástico no meio ambiente e cumprir normas e critérios de certificação de produtos, é cada vez mais comum o desenvolvimento de materiais que atendam a testes de biodegradabilidade, como o "*Ready Biodegradability*" da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD). Neste estudo, três amostras de canudos poliméricos foram comparadas quanto ao seu "potencial de biodegradabilidade" com o suporte de técnicas analíticas convencionais, tais como FTIR, TGA/DTG, DRX, DSC, e SEM-EDS, além do teste de intumescimento e, principalmente, o teste de biodegradação respirométrico. Esta pesquisa foi fundamental para implementar a metodologia OECD 301-B adaptada no laboratório, contribuindo para o entendimento dos processos de degradação em materiais poliméricos. Os resultados obtidos, apesar de preliminares, são cruciais para a evolução de práticas sustentáveis e para o desenvolvimento de produtos que possam ser mais facilmente integrados a um ciclo ambientalmente responsável. Uma compreensão aprimorada desses processos de degradação possibilita avanços na criação de polímeros que atendam aos critérios de biodegradabilidade, ajudando a mitigar o impacto ambiental do descarte de plásticos. Embora os valores de biodegradação medidos pelo CO_2 evoluído tenham sido baixos (cerca de 6%), valores promissores obtidos pela perda de massa (cerca de 40%) sugerem que, com adaptações na metodologia original e correções de erros na execução do teste, especialmente o aumento padronizado da área superficial da amostra, essa metodologia poderia ser adequada para avaliar a biodegradabilidade de polímeros com foco na certificação de produtos. Investigações adicionais são necessárias, incluindo testes em amostras com maiores áreas superficiais.

Palavras chaves: Biodegradação polimérica; OECD 301-B; PBS; Amido; Sustentabilidade.

ABSTRACT

In the pursuit of solutions to reduce plastic waste in the environment and meet product certification standards and criteria, the development of materials that meet biodegradability tests, such as the OECD's 'Ready Biodegradability', is increasingly common. In this study, three polymeric straw samples were compared in terms of their "biodegradation potential" with the support of conventional analytical techniques such as FTIR, TGA/DTG, XRD, DSC, and SEM-EDS, as well as swelling tests and, primarily, the respirometric biodegradation test. This research was fundamental to implementing the adapted OECD 301-B methodology in the laboratory, contributing to the understanding of degradation processes in polymeric materials. The results obtained, although preliminary, are crucial for the evolution of sustainable practices and for the development of products that can be more easily integrated into an environmentally responsible cycle. A better understanding of these degradation processes enables advances in the creation of polymers that meet biodegradability criteria, helping to mitigate the environmental impact of plastic waste. Although the values of biodegradation measured by evolved CO_2 were low (about 6%), the promising values obtained by mass loss (about 40%) suggest that, with adaptations to the original methodology and corrections of errors in test execution, especially the standardized increase in the sample surface area, this methodology could be suitable for assessing the biodegradability of polymers with a focus on product certification. Further investigations are needed, including tests on samples with larger surface areas.

Keywords: Polymeric biodegradation; OECD 301-B; PBS; Starch; Sustainability.

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1: Rota de síntese durante a preparação de *Starch*-g-PBS 21
Figura 2: Estruturas químicas de (a) policaprolactona (b) ácido polilático (c) polivinilálcool (d) polihidroxibutirato (e) succinato de polibutileno (f) poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (g) poli(butileno adipato-co-tereftalato) 21
Figura 3: Amilose. a) estrutura química. b) esquema representativo. 23
Figura 4: Amilopectina. a) estrutura química. b) esquema representativo. 23
Figura 5: Glicerol 24
Figura 6: Processo de obtenção do amido termoplástico (TPS). 25
Figura 7: Estrutura química do PBS 26
Figura 8: Estruturas químicas do polímero PMMA (à esquerda) e do monômero MMA (à direita) 27
Figura 9: Reação de degradação térmica no Nylon: Cisão da cadeia polimérica 28
Figura 10: Reação de degradação térmica no Nylon: oxidação das cadeias poliméricas 29
Figura 11: Reação de degradação térmica no Nylon: ataque ao carbono terciário...29
Figura 12: Reação de degradação térmica no Nylon: ataque ao carbono secundário 30
Figura 13: Representação da reação de degradação térmica no Nylon na presença de oxigênio. 30
Figura 14: Reação de degradação térmica no Nylon: Na ausência de oxigênio 31
Figura 15: Degradação do PVC autocatalizada por HCl 32
Figura 16: Diagrama de transferência de energia solar para os seres vivos.....33
Figura 17: Esquema representativo do ciclo do carbono 34
Figura 18: Mecanismo de deslocamento simples.....38
Figura 19: Mecanismo de deslocamento duplo (Pingue-Pongue).....38
Figura 20: Biodegradação polimérica sob condições aeróbicas e anaeróbicas. 41
Figura 21: Mecanismo da hidrólise enzimática de um éster, produzindo como produtos, ácido graxo e álcool.....45
Figura 22: Fluxograma das etapas metodológicas.....52
Figura 23: Amostras dos canudos biodegradáveis estudados (blendas PBS-Amido). 53

Figura 24: Teste de intumescimento segundo ASTM D570-98 57
Figura 25: Fotos do teste de intumescimento, ASTM D570-98, realizado em triplicata, para as amostras de canudos (A1, A2 e A3). 57
Figura 26: Fluxograma com um resumo do teste de biodegradação OECD 301 B ... 59
Figura 27: Curvas TGA dos canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido). Em atmosfera de ar (à esquerda) e em atmosfera de nitrogênio (à direita), resultados compilados em mesma escala. 62
Figura 28: Curvas TGA/DTG dos canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido) em atmosfera de ar (vermelho) e em atmosfera de nitrogênio (azul). ..65
Figura 29: Espectros de infravermelho dos canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido). 66
Figura 30: Imagens em microscopia eletrônica de varredura, obtidas para a amostra de canudo A1. a) 100 X, b) 300 X, c) mapeamento em EDS e d) Picos dos elementos mapeados. 68
Figura 31: Imagens em microscopia eletrônica de varredura, obtidas para a amostra de canudo A2. a) 100 X, b) 300 X, c) mapeamento em EDS e d) Picos dos elementos mapeados. 68
Figura 32: Imagens em microscopia eletrônica de varredura, obtidas para a amostra de canudo A3. a) 100 X, b) 300 X, c) mapeamento em EDS e d) Picos dos elementos mapeados. 69
Figura 33: Gráficos DRX, obtidos para as amostras de canudos. 70
Figura 34: Espectros de DRX típicos para a) amido e b) PBS. 71
Figura 35:Gráficos obtidos pela análise de DSC dos canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido). 74
Figura 36: Teste de biodegradação realizado em blendas de PBS/amido, usando a metodologia OECD 301-B: o sistema montado. 77
Figura 37: Curva de calibração, contendo padrões de hidrogenoftalato de potássio, para análise de COD. 79
Figura 38: Curva de calibração obtida por meio dos padrões de Hidrogenoftalato de Potássio (KHP) para o ensaio de DQO. 80
Figura 39: Taxas de biodegradação obtidas das perdas de massa das blendas de PBS estudadas 84
Figura 40: Taxas de biodegradação obtidas da evolução de CO_2 para o teste OECD 301-B, para as blendas de PBS estudadas 85

LISTA DE TABELAS:

Tabela 1 - Principais características das blendas. 19
Tabela 2 - Diferenças entre fungos e bactérias. 35
Tabela 3 - Espectro de condições sob as quais a vida microbiana é observada. 37
Tabela 4 - Propriedades mecânicas, ópticas e elétricas deterioradas. 42
Tabela 5: Principais normas relacionadas à testes de biodegradação em polímeros. 48
Tabela 6: Codificação das amostras para fins práticos no laboratório.....53
Tabela 7: Técnicas analíticas utilizadas para avaliação das propriedades físico-químicas e estruturais das amostras de canudos poliméricos. 54
Tabela 8: Condições estabelecidas para o teste intumescimento. 58
Tabela 9: Principais adaptações realizadas no teste de biodegradabilidade, conforme OECD 301 B.....60
Tabela 10: Aspectos que devem receber atenção especial em testes de biodegradabilidade de amostras pouco solúveis.....61
Tabela 11: Dados obtidos das curvas de TGA, referentes à decomposição térmica inicial das blendas de PBS-Amido, obtidos do tratamento matemático dos gráficos de TGA.....63
Tabela 12: Principais bandas de FTIR identificadas nos canudos biodegradáveis estudados a base de PBS-Amido.....67
Tabela 13: Valores de cristalinidade obtidos para as amostras de canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido). Valores calculados a partir de espectros de DRX. 71
Tabela 14: Valores de cristalinidade obtidos para as amostras de canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido), calculados a partir de DSC.....73
Tabela 15: Resultados das análises dimensionais de massa, para o teste de intumescimento ASTM D570-98, realizadas para as amostras A1, A2 e A3.....75
Tabela 16: Resultados obtidos para as análises de SST para a amostra de inóculo (lodo aeróbico + solo + água de fonte), para dimensionamento do teste de biodegradabilidade. 77
Tabela 17: Curva de calibração, contendo padrões de hidrogenoftalato de potássio, para análise de COD. 78

Tabela 18: Resultados obtidos para as análises de Carbono Orgânico Dissolvido para os reatores e inóculo do teste de biodegradação.....79
Tabela 19 – Resultados calculados para concentração de carbono total via DQO (mg/L) e de biodegradação indireta das alíquotas retiradas dos reatores antes e após o teste OECD 301-B.....81
Tabela 20 - Volumes de HCl gastos nas titulações (mL) dos reatores para o teste OECD 301-B. 82
Tabela 21: CO_2 evoluído dos reatores (mg) para o teste OECD 301-B.....82
Tabela 22 - Valores acumulados de CO_2 evoluído dos reatores (mg) para o teste OECD 301-B. 83
Tabela 23 - Cálculo das perdas de massa e correção das pesagens a partir do intumescimento. 84
Tabela 24 - Cálculo da taxa de biodegradação a partir dos valores evoluídos de CO_2 para as blendas de PBS-amido no teste OECD 301-B. 85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS:

ATP	Adenosina trifosfato
ATR	Reflectância Total Atenuada
CIM	Corrosão Influenciada por Micro-organismos
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
DCC	Diciclohexilcarbodiimida
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raio X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de Raio X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
HCN	Ácido cianídrico
HDPE	Polietileno de alta densidade
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LI’s	Líquidos iônicos
MA-g-PBS	anidrido maleico enxertado em PBS
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
ONU	Organização das Nações Unidas
PAN	Poliarilonitrila
PBAT	poli(butileno adipato-co-tereftalato)
PBS	Poli(butileno succinato)
PCL	Policaprolactona
PHB	Polihidroxibutirato
PHBV	poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PL	Projeto de Lei
PLA	Ácido polilático
PMMA	Polimetil metacrilato
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
POP	Procedimento Operacional Padrão

PVC	Policloreto de vinila
SST	Sólidos Suspensos Totais
Starch-g-PBS	PBS enxertado em amido
TGA	Termogravimetria
ThOD	Demanda Teórica de Oxigênio (ThOD)
TPS	Amido termoplástico reticulado
TPSR	Amido termoplástico não reticulado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15
2. OBJETIVOS 17
2.1. Objetivo geral 17
2.2. Objetivos específicos 18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
3.1. Blendas poliméricas a base de PBS e amido: definições e desafios de compatibilidade. 18
3.2. Definição e características do amido. 22
3.3. Definição e características do PBS. 25
3.4. Processos de degradação polimérica. 27
3.5. Biodegradação Microbiana - Importância no contexto dos ciclos biogeoquímicos. 32
3.6. Biodegradação ou Biodeterioração Microbiana de poliésteres 35
3.7. Testes de biodegradabilidade (Estado da arte dos protocolos oficiais). 45
4. MATERIAIS E MÉTODOS 51
4.1. Material de estudo 52
4.2. Técnicas utilizadas para caracterização das amostras. 54
4.2.1 Avaliação da estabilidade térmica das blendas por meio de TGA / DTG. 54
4.2.2. Investigação da composição das blendas por meio de FTIR 55
4.2.3. Investigação morfológica das blendas por meio de MEV e EDS 55
4.2.4. Investigação do grau de cristalinidade das blendas por meio de DRX 55
4.2.5. Investigação do grau de cristalinidade das blendas por meio de DSC. 55
4.2.6. Determinação do grau de intumescimento das blendas. 56
4.2.7. Teste de biodegradabilidade das blendas por meio da OECD 301-B 59
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 61
5.1. Análise termogravimétrica - TGA / DTG. 61
5.2. Análise espectroscópica por infravermelho – FTIR. 66
5.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS. 67
5.4. Análise de cristalinidade por espectroscopia de raios X – DRX. 70
5.4. Análise de cristalinidade por calorimetria exploratória diferencial – DSC. 72
5.5. Análise de intumescimento. 75
5.6. Teste de biodegradabilidade. 76
5.6.1. Monitoramento dos reatores: carbono orgânico dissolvido (COD). 78

5.6.2. Monitoramento dos reatores: Demanda Química de Oxigênio – DQO. 80
5.6.4. Monitoramento dos reatores: Evolução de CO_2. 81
5.6.5. Taxas de biodegradação obtidas por meio de duas abordagens de cálculo: uma considerando as perdas de massa, e outra considerando a evolução de CO_2..... 83
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS 86
7. REFERÊNCIAS.....87
APÊNDICE A: Procedimento Operacional Padrão para determinação de biodegradabilidade aeróbica. 93

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos, materiais poliméricos de origem sintética, são importantes em todas as áreas da vida moderna uma vez que substituíram com eficiência outros materiais, como madeira, papel, vidro e metal. No entanto, seu uso indiscriminado, alta durabilidade e descarte inadequado criaram graves problemas de poluição (DE SOUSA, 2021; MOHAN; SRIVASTAVA, 2010; SILVA, 2021). A necessidade de reduzir o impacto ambiental dos polímeros de base é inquestionável, mas a realidade da substituição destes materiais onipresentes por alternativas sustentáveis é complexa.

Dentre os materiais de uso único, descartáveis, que trazem tantas preocupações ambientais, citam-se os canudos, ferramentas fundamentais para muitas pessoas, tornando mais fácil a ingestão de medicamentos e bebidas, sobretudo para crianças e idosos. Apesar de terem uma história que remonta aos antigos sumérios, que costumavam utilizar tubos de ouro incrustados com lápis-lazúli para beber cerveja, é desde a segunda guerra mundial que o uso generalizado dos canudos descartáveis de plástico se popularizou, devido à disponibilidade e baixo custo do material (RUDE, 2018; THOMPSON, 2011).

A crescente preocupação com o impacto ambiental dos resíduos plásticos tem levado a uma busca por soluções sustentáveis na indústria de polímeros. Uma dessas soluções, é a utilização de polímeros biodegradáveis na confecção de canudos e outros descartáveis, tais como sacolas, filmes para embalagem de produtos alimentícios, pratos, copos etc., em substituição aos polímeros sintéticos convencionais, como por exemplo, polietileno e polipropileno (SILVA, 2021).

Polímeros biodegradáveis são compostos por cadeias moleculares que podem ser decompostas por processos biológicos naturais, como a ação de microrganismos presentes no solo ou em ambientes aquáticos. Esses materiais apresentam vantagens ambientais significativas em relação aos plásticos convencionais, pois são capazes de se integrar naturalmente ao meio ambiente sem causar efeitos negativos (FIANDRA, 2023).

No âmbito federal brasileiro, diversos projetos de lei encontram-se em processo de tramitação no Congresso Nacional com o intuito de abordar a problemática do plástico. Até o presente momento, não existe uma diretriz ou legislação específica para o tema. Entretanto, a Lei n° 12.305/2010 é considerada um marco regulatório no Brasil, uma vez que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), composta por objetivos e instrumentos que contribuem para a gestão de resíduos e, por conseguinte, para a redução da poluição ocasionada pelo descarte inadequado de plásticos. Dentre os Projetos de Lei (PL), citam-se alguns: PL-4686-2019, que proíbe a fabricação e comercialização de canudos plásticos descartáveis em todo território nacional, além de obrigar a utilização de canudos fabricados em produtos biodegradáveis, e outros projetos de lei envolvendo o assunto, tais como: PL-10764-2018; PL-11187-2018; PL 4359/2019; PL 444/2020; PL 4186/2020; PL 1228/2020; PL 3832/2021 e PL 3956/2021.

Neste contexto, polímeros biodegradáveis, como amido e poli(butileno succinato (PBS), podem ser inseridos como alternativa para substituir os plásticos tradicionais e assim reduzir o problema gerado pela produção de lixo e resíduos. O PBS é um polímero sintético produzido a partir de matérias-primas renováveis, como ácido succínico e butanol. Já o amido, é um polissacarídeo presente em fontes naturais como milho, batata e mandioca. Quando combinados, PBS e amido, resultam em um material com propriedades mecânicas semelhantes às do plástico convencional, mas com maior biodegradabilidade (ZHAO, 2024).

Depois de ser convertido em material termoplástico (TPS), o amido possui características favoráveis, como maior estabilidade térmica, permitindo sua aplicação em embalagens (ARAÚJO, 2021; MOSHOOD et al., 2022). No entanto, é um material altamente hidrofílico com baixo desempenho mecânico. Estas características podem ser melhoradas modificando o amido termoplástico resultante da reação de reticulação entre TPS e ácido cítrico. Assim, o amido modificado (TPSR) é obtido (MATUSINHO, 2023).

O PBS possui propriedades térmicas e mecânicas que o tornam adequado para substituição de materiais plásticos de origem sintética, além de ser considerado um produto biodegradável. O fator limitante para seu uso, porém, é o alto preço. Como alternativa a estas limitações, a associação de ambos os polímeros em

blendas (amido e PBS) tem sido investigada como uma possível solução (MARTINS, 2020).

Indústrias têm direcionado investimentos para alternativas viáveis a componentes que resistam à biodegradação nos plásticos tradicionais, preferindo soluções mais ecológicas, como o PBS. Entre os vários tipos de polímeros biodegradáveis disponíveis no mercado, as blendas de PBS e amido se destacam como uma opção promissora. Essa blenda é uma combinação dos dois materiais, onde o PBS é responsável pela resistência mecânica, enquanto o amido é o que mais contribui para a biodegradabilidade (JARIYASAKOOLROJ; CHIRACHANCHAI, 2022; SOCCIO, 2020).

Apesar dos avanços recentes, a compreensão da degradação de polímeros ainda é limitada. Mais pesquisas são necessárias para elucidar os mecanismos de biodeterioração e biodegradação, os microrganismos envolvidos, as enzimas importantes, as consequências, os fatores de controle e os testes de avaliação.

Neste trabalho, fez-se um estudo de caracterização físico-química de canudos à base de PBS/TPS. Propriedades térmicas (TGA/DTG e DSC) e estruturais (FTIR-ATR, MEV/EDS e DRX) e comportamento em ambiente úmido (intumescimento) foram escolhidas para uma primeira avaliação das amostras, seguidas de investigação sobre a biodegradabilidade dos canudos por meio da metodologia OECD 301-B devidamente adaptada. Além do levantamento de informações, estado da arte, envolvendo processos biodegradantes em polímeros, a fim de contribuir para o entendimento de como ocorrem.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a biodegradabilidade e propriedades físico-químicas e estruturais de blendas poliméricas a base de amido e PBS.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a biodegradabilidade de blendas poliméricas (canudos compostos de PBS e amido) por meio do teste de biodegradação aeróbica 301-B "*Ready Biodegradability*" da OECD.
- Avaliar propriedades térmicas (TGA/DTG e DSC) e estruturais (FTIR-ATR, MEV/EDS e DRX), além do comportamento em ambiente úmido (intumescimento).
- Propor adaptações ao ensaio de biodegradabilidade, visando maior eficiência e reprodutibilidade ao processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Blendas poliméricas a base de PBS e amido: definições e desafios de compatibilidade.

Blendas poliméricas são obtidas a partir de uma mistura física de dois ou mais polímeros diferentes (CARNEVAROLO JR, 2010; GUNAWARDENE et al., 2021). A mistura de polímeros, ou seja, a combinação de pelo menos dois polímeros ou copolímeros, é um método muito econômico, simples e popular para projetar / desenvolver novos materiais com propriedades e aplicações específicas (ULTRACKI, 2003). Na Tabela 1 são apresentadas algumas características das blendas.

Tabela 1 - Principais características das blendas.

Característica	Blenda Polimérica
Natureza da mistura	Física.
Estrutura	Fases distintas dos polímeros individuais.
Interação	Pode variar de imiscível a miscível.
Propriedades	Média ponderada das propriedades dos componentes individuais, podendo ser modificadas por compatibilização.
Aplicações	Ampla gama de aplicações, incluindo embalagens, materiais de construção, automotivos etc.

Segundo Santos, (2022), existem dois tipos de misturas de polímeros, as miscíveis e as imiscíveis. As misturas miscíveis apresentam uma única temperatura de transição vítrea e uma única fase. Já as misturas imiscíveis possuem fases separadas, exibindo as temperaturas de transição vítrea e de fusão de cada componente em diferentes temperaturas. Essa separação de fases pode ser atribuída à polaridade dos blocos de construção e é inevitável, limitando significativamente as aplicações desses produtos de mistura. Há três métodos principais de compatibilização de misturas de polímeros imiscíveis:

(i) Compatibilização *ex situ*: envolve a adição de um compatibilizante pré-fabricado, como um copolímero em bloco ou graftizado, à mistura de polímeros.

(ii) Compatibilização *in situ*: envolve a formação de um compatibilizante durante o processo de mistura, como a reação entre grupos funcionais dos diferentes polímeros ou a adição de um monômero reativo.

(iii) Vulcanização dinâmica: envolve a reticulação de um dos polímeros da mistura durante o processo de mistura, geralmente por meio da adição de um agente de reticulação.

De acordo com a literatura, apenas uma pequena quantidade de compatibilizante é necessária para atender às necessidades de uma mistura de polímeros imiscíveis. No entanto, o principal desafio associado a um compatibilizante é promover uma boa adesão interfacial entre as fases do polímero para alcançar as especificações desejadas do produto.

O desenvolvimento de blendas baseadas em amido hidrofílico e polímeros

hidrofóbicos resulta em desafios de imiscibilidade durante a preparação dessas misturas. Essa incompatibilidade química entre os componentes afeta negativamente as propriedades termomecânicas e a estabilidade química, características essenciais para diversas aplicações em engenharia (GUNAWARDENE, 2021). Além disso, a separação de fases ocorre quando se mistura TPS com polímeros biodegradáveis sintéticos não polares, resultando em uma alta tensão interfacial (energias de superfície) entre o TPS polar e o polímero não polar (SANTOS, 2022).

Para enfrentar este desafio, muitos estudos têm se concentrado em melhorar a compatibilidade entre os variados elementos nas misturas de polímeros, com o objetivo de aperfeiçoar suas características termomecânicas. O uso de agentes compatibilizantes tem sido efetivo para diminuir o tamanho das partículas na fase dispersa e para aumentar a adesão interfacial entre o amido e o polímero sintético biodegradável. Isso resulta em estruturas mais uniformes, bem como avanços significativos nas propriedades termomecânicas, de barreira e na resistência à umidade. Um exemplo disso foi o trabalho de Martins, (2020), que obteve êxito na utilização de ácido cítrico, 2 % m/m, como agente compatibilizante.

Diferentes métodos de preparação de misturas à base de amido têm sido adotados por diferentes pesquisadores, como moldagem por solução (ALVES, 2023), extrusão (DINIZ, 2021), moldagem por injeção (HISIA, 2024), moldagem por compressão e prensagem a quente (MÜLLER, 2012).

Yin e colaboradores (2015), por exemplo, prepararam misturas compatibilizadas de amido/PBS utilizando uma extrusora de rosca dupla co-rotativa, enquanto as amostras para teste foram preparadas por moldagem por compressão ou moldagem por injeção. Eles usaram MA-g-PBS ou rPBS (anidrido maleico enxertado em PBS) como agente compatibilizante interfacial para superar a incompatibilidade entre o amido e o PBS. Além disso, Suchao-in *et al.* (2014), sintetizaram PBS enxertado em amido (*Starch*-g-PBS) como um compatibilizante para melhorar as propriedades das misturas de amido/PBS. A rota de síntese durante a preparação do *Starch*-g-PBS foi realizada de acordo com a Figura 1, utilizando diferentes razões molares de PBS para amido para 0.63, 1, 1.5, 2.2, 3.5 e 6 mmol de diciclohexilcarbodiimida (DCC).

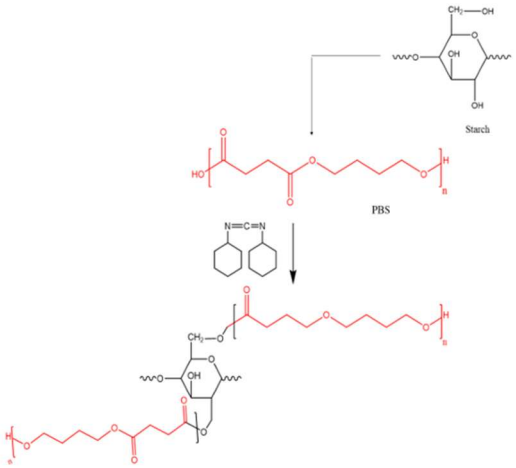


Figura 1: Rota de síntese durante a preparação de *Starch*-g-PBS

Fonte: (SUCHAO-IN, 2014)

A Figura 2 mostra as estruturas químicas de polímeros biodegradáveis sintéticos comuns, frequentemente estudados para produção de blendas com amido.

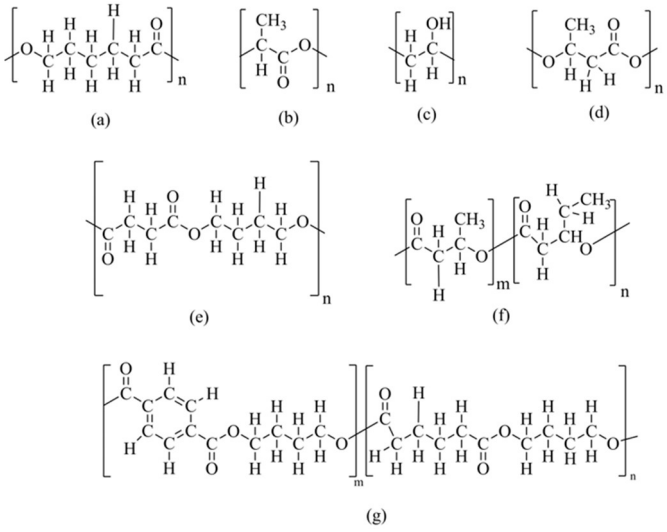


Figura 2: Estruturas químicas de (a) policaprolactona (b) ácido polilático (c) polivinilálcool (d) polihidroxibutirato (e) succinato de polibutileno (f) poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (g) poli(butileno adipato-co-tereftalato)

Fonte: (GUNAWARDENE, 2021)

Normalmente, a mistura por fusão reativa é realizada incorporando um agente compatibilizante apropriado sem impactar severamente as propriedades mecânicas. O compatibilizante, ao mesmo tempo em que liga os dois polímeros imiscíveis por

meio de interações químicas pode também fazê-lo por meio de ligações covalentes. Esse tipo de procedimento pode resultar em melhora da adesão interfacial entre os polímeros (DINIZ, 2021).

Outros importantes agentes compatibilizantes que vem sendo utilizados em pequenas quantidades no preparo de misturas poliméricas de alto desempenho são os chamados Líquidos Iônicos - LIs. No trabalho de Pereira (2018), por exemplo, observou-se boa eficiência dos líquidos iônicos, ácidos protônicos, como catalisadores para a reação de transesterificação e mostrou novas possibilidades a respeito da compatibilização de misturas heterogêneas à base de poliésteres biodegradáveis. Outro exemplo interessante foi encontrado nas investigações conduzidas por XU *et al* (2021), em que o amido de milho pré-plastificado (CS) com haleto de 1-butil-3-metilimidazólio foi misturado com PBS para preparar uma blenda de PBS/amido de milho modificado por líquido iônico. O líquido iônico (LI) atuou como plastificante e compatibilizante e os resultados dos testes mostraram que a adição de LI's reduziu significativamente a cristalinidade das misturas de PBS/amido e o tamanho das partículas de amido na matriz de PBS, além de um aumento no alongamento na ruptura de 22% para 93%.

3.2. Definição e características do amido.

O amido, segundo biopolímero mais abundante na natureza, perdendo apenas para a celulose, é um polissacarídeo de baixo custo e ampla distribuição. Presente em todos os órgãos das plantas superiores, é a principal forma de armazenamento de carboidratos nesses organismos. Além disso, o amido também pode ser encontrado em outros seres vivos, como musgos, samambaias, protozoários, algas e bactérias. Nas plantas verdes, sua presença é marcante em todos os tipos de tecidos, desde folhas e frutos até raízes, caules, brotos e grãos de pólen (FRIEDRICHSEN, 2022). As principais fontes botânicas de amido são, em ordem decrescente de produção, milho, mandioca, trigo e batata. O teor de amido nesses vegetais varia entre 65% e 90% do peso seco total, sendo encontrado em

diferentes órgãos, como tubérculos (batata), endospermas (milho), raízes (mandioca e inhame) e batata-doce (LEONEL, 2007).

O amido é composto por dois tipos de polissacarídeos: a amilose, de estrutura linear, Figura *3*, e a amilopectina, ramificada, Figura *4*. A amilose consiste em unidades de D-glicose ligadas por ligações glicosídicas 1-4, enquanto a amilopectina apresenta ligações glicosídicas 1-4 e 1-6, responsáveis por sua ramificação. A proporção entre amilose e amilopectina varia de acordo com a origem botânica do amido (GUNAWARDENE, 2021).

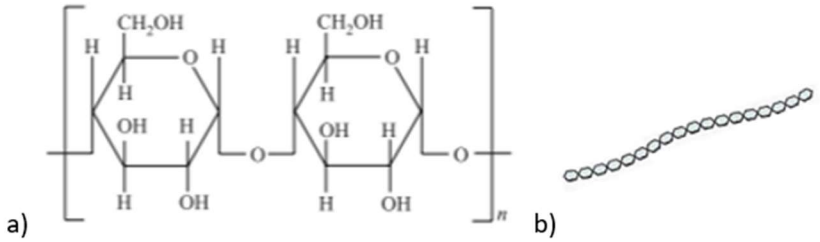


Figura 3: Amilose. a) estrutura química. b) esquema representativo.

Fonte: adaptado de (MARK, 1999)

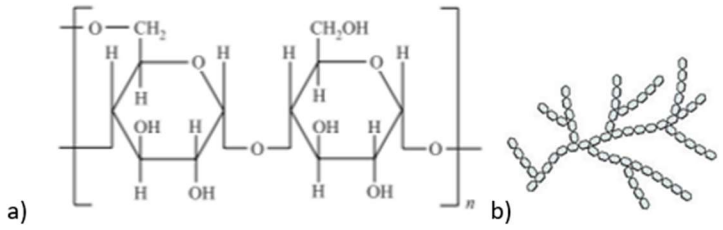


Figura 4: Amilopectina. a) estrutura química. b) esquema representativo.

Fonte: adaptado de (MARK, 1999)

Inicialmente utilizado na indústria de plásticos como um simples enchimento para reduzir o custo e tornar os produtos mais ecológicos, o amido ganhou destaque como solução para a problemática dos plásticos não biodegradáveis. Em sua forma aditivada, conhecida como amido termoplástico (TPS), ele é combinado com outros polímeros sintéticos biodegradáveis, reduzindo a poluição por plástico, conhecida como poluição branca, e a pegada de carbono associada a esses materiais (AZEVEDO, 2018).

O amido nativo não é adequado para aplicações práticas diretas devido à sua fragilidade, baixa processabilidade e estabilidade de armazenamento. Embora o amido nativo seja considerado um material não plastificado devido às ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre os grupos hidroxila das moléculas de amido, ele pode ser convertido em uma fase contínua de polímero emaranhado por meio da mistura com plastificantes aquosos ou não aquosos, incluindo glicerol, glicol, xilitol, sorbitol, açúcares, etanolamina, ureia, formamida, acetamida etc. (FRIEDRICHSEN, 2022).

Dentre os diversos plastificantes disponíveis, o glicerol, Figura 5, destaca-se como o mais utilizado, devido ao seu baixo custo, ausência de toxicidade e elevado ponto de ebulição.

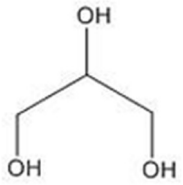


Figura 5: Glicerol

De acordo com Gunawardene *et al*, (2021), durante o processo de obtenção do amido termoplástico, na presença de plastificantes, o grânulo semicristalino de amido é transformado em um material homogêneo. As ligações de hidrogênio existentes entre as moléculas de amido são rompidas, levando à perda de cristalinidade, redução da temperatura de transição vítrea do amido e aumento da flexibilidade da cadeia. Finalmente, um polímero TPS com capacidade de processamento por fusão é formado, Figura 6. Portanto, quando um plastificante é adicionado ao amido, ele se torna mais fácil de processar do que o amido nativo e se converte em um material moldável. Mais importante ainda, as propriedades do TPS dependem muito da quantidade e do tipo de plastificante adicionado.

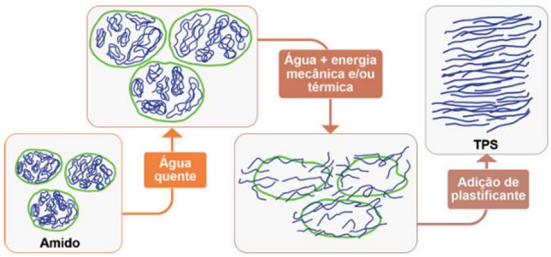


Figura 6: Processo de obtenção do amido termoplástico (TPS).

Fonte: (MALAFATTI, 2021)

Tanto o amido nativo quanto o modificado podem ser utilizados para produzir TPS (amido termoplástico). O TPS proveniente de acetatos de amido possui propriedades mecânicas aprimoradas e menor afinidade com a água. Adicionalmente, o TPS obtido a partir de amido dialdeído apresenta temperatura de transição vítrea reduzida, propriedades mecânicas superiores e menor absorção de água e permeabilidade ao vapor (CORRADINI, 2004).

O TPS sozinho não pode ser usado como substituto para muitos dos materiais plásticos inertes derivados do petróleo. Para contornar este problema, o TPS é misturado com outro polímero biodegradável. As principais razões para se misturar polímeros sintéticos biodegradáveis com TPS são reduzir o custo, melhorar a taxa de biodegradação, manter a biocompatibilidade e atingir níveis aceitáveis de propriedades físico-mecânicas. Portanto, a combinação desses dois componentes poliméricos fornece efeitos sinérgicos.

O TPS é amplamente misturado com polímeros biodegradáveis hidrofóbicos, como o ácido polilático (PLA), a policaprolactona (PCL), o polihidroxibutirato (PHB), o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV), o succinato de polibutileno (PBS) e o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT). (CORRADINI, 2004; GUNAWARDENE, 2021; MARTINS, 2020; MATUSINHO, 2023).

3.3. Definição e características do PBS.

O PBS, Figura 7, é um poliéster biodegradável, consistindo em um teor de carbono de base biológica entre 35% e 50%. Este polímero exibe propriedades promissoras para muitas aplicações práticas, dentre elas: processabilidade por fusão, biodegradabilidade, alta flexibilidade, boa estabilidade térmica e boa resistência química, bastante semelhante às propriedades do polietileno, como excelente resistência ao impacto (SOCCIO, 2020).

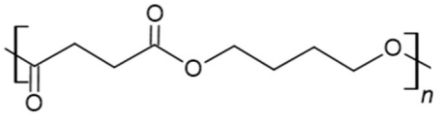


Figura 7: Estrutura química do PBS

Fonte: (SCHREIBER, 2022)

Embora o PBS se decomponha relativamente rápido em vários ambientes naturais, não costuma atender a alguns critérios internacionais de certificação ambiental relacionados à sua disposição sustentável em solo (BAUCHMÜLLER, 2021; MAARTEN, 2024). Mas a combinação de PBS com outros polímeros o torna promissor, já que pode resultar em novos materiais com melhor capacidade de decomposição, o que permitiria sua certificação e contribuição para reduzir o acúmulo de plástico. Nos resultados apresentados por Bauchmüller (2021), destaca-se uma taxa de biodegradação de 90% para o PBS dentro de um máximo de 6 meses, em condições de compostagem industrial, a temperatura de 58 °C, atendendo a alguns padrões de referência europeus para certificação, EN 13432 e EN 14995.

Pelos estudos de MAARTEN (2024), os resultados dos experimentos de biodegradação, segundo a ASTM G160-12 (2019), indicaram uma alta taxa de desintegração do PBS no solo (deterioração severa em 4 semanas e fragmentação em 4 meses), o que não se alinha totalmente com sua reputação atual no mercado como um polímero que não é biodegradável no solo. Ensaios de desintegração executados em meios de solo com diferentes inoculantes demonstram que a taxa de biodegradação do PBS no solo é altamente dependente das condições específicas do solo. Além disso, é mostrado que a biodegradação do PBS pode ser

substancialmente acelerada misturando-o com PBSA (fragmentação em 8 semanas).

3.4. Processos de degradação polimérica.

Segundo Carnevarolo (2010), degradação é o conjunto de reações químicas que envolvem quebra de ligações covalentes da cadeia principal do polímero e formação de outras, com consequente mudança na estrutura química e redução de massa molar. Trata-se de uma alteração química e normalmente implica mudanças das propriedades físico-químicas. Dentre os diversos tipos de degradação, destacam-se três tipos: despolimerização, térmica ou por cisão de cadeia, e perda de grupos laterais.

Na degradação do tipo “despolimerização”, entende-se o processo como o caminho inverso da polimerização (CÁCERES; CARNEVAROLO, 2008), no qual partindo-se do polímero, recupera-se o monômero. Poucos são os polímeros que permitem a regeneração do monômero desta forma, se aplicando quase que exclusivamente ao polimetil metacrilato (PMMA), Figura 8. Este polímero, quando aquecido a altas temperaturas, despolimeriza-se, produzindo o monômero de PMMA.

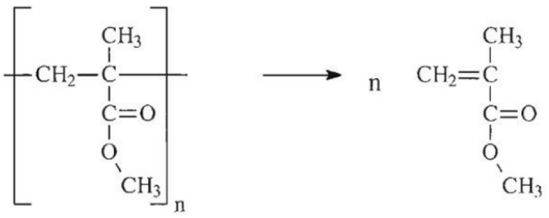


Figura 8: Estruturas químicas do polímero PMMA (à esquerda) e do monômero MMA (à direita)

Fonte: (CARNEVAROLO JR, 2010)

No que se refere à degradação do tipo “térmica ou cisão de cadeia”, se a cadeia principal de um heteropolímero possuir ligação química com energia de ligação menor que a da ligação simples C-C (83 Kcal/mol), esta pode ser instabilizada termicamente e atacada por uma molécula de baixa massa molecular (oxigênio,

água etc.) Esse ataque normalmente resulta na quebra (cisão) da cadeia principal neste ponto. Considerando-se a cadeia polimérica como um todo, esses ataques podem ser distribuídos de maneira aleatória na cadeia principal, gerando uma degradação térmica com cisão de cadeia aleatória. Isso é comum na termo-oxidação e na hidrólise de poliésteres, por exemplo nylons (RODOLFO JR; MEI, 2007).

Segundo Spinacé e De Paoli, (2005), a cadeia do nailon é polar e, portanto, atrai quimicamente moléculas de água que se alojam entre as ligações de hidrogênio das cadeias da fase amorfa. Essas moléculas de água vêm do meio exterior, difundindo-se exclusivamente através da fase amorfa. Altas temperaturas aceleram a difusão, intumescendo a massa polimérica. A localização privilegiada das moléculas de água, vizinha à ligação amida -CO-NH- (70 kcal/mol), facilita a reação da água com o grupo amida, rompendo esta ligação, regenerando os grupos amina e álcool originais com a consequente cisão da cadeia e redução da massa molar, Figura 9.

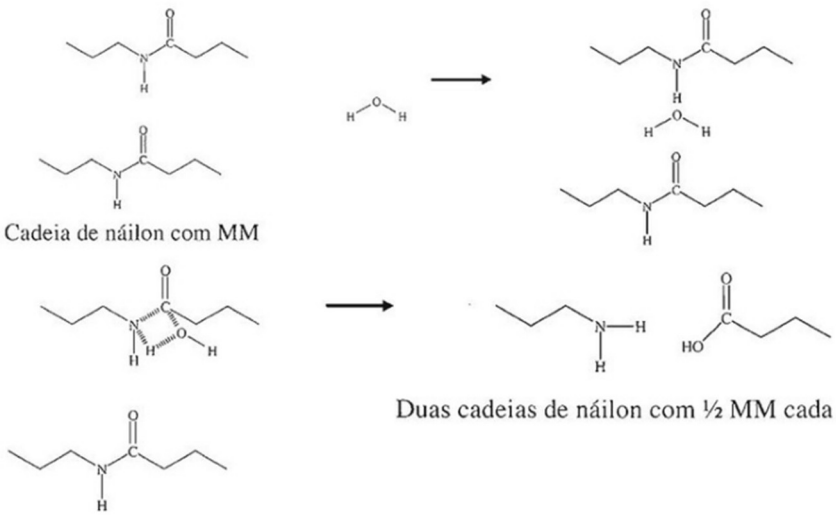


Figura 9: Reação de degradação térmica no Nylon: Cisão da cadeia polimérica

Fonte: (adaptado de CARNEVAROLO JR, 2010).

Se além da temperatura também estiver presente cisalhamento, a degradação térmica será do tipo termomecânica, envolvendo da mesma forma a cisão de cadeia, mas agora ela ocorrerá de forma muito mais intensa, devido ao esforço cisalhante aos quais as cadeias estarão sujeitas (KASHFIPOUR, 2018). As longas cadeias poliméricas durante o fluxo cisalhante, por estarem enroscadas, serão muito tencionadas, favorecendo sua quebra. Durante a extrusão do polipropileno ocorre a

oxidação das cadeias poliméricas, a partir do ataque do oxigênio ao carbono terciário ou secundário, Figura 10.

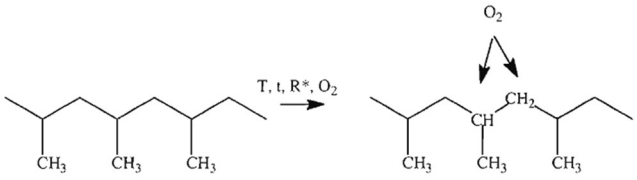


Figura 10: Reação de degradação térmica no Nylon: oxidação das cadeias poliméricas

Fonte: (adaptado de CARNEVAROLO JR, 2010).

Ainda segundo Carnevarolo (2010), se o ataque for ao carbono terciário, haverá a cisão da cadeia com a formação de duas pontas de cadeia, sendo uma com um grupo cetona terminal e a outra com um grupo vinil, Figura 11.

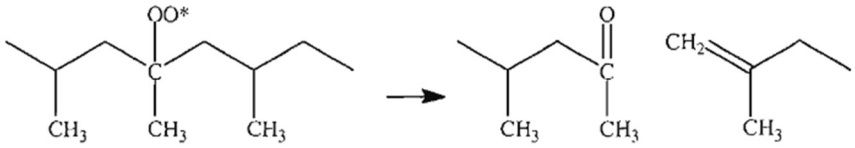


Figura 11: Reação de degradação térmica no Nylon: ataque ao carbono terciário

Fonte: (adaptado de CARNEVAROLO JR, 2010).

Se ataque for ao carbono secundário, tem-se também a cisão da cadeia com a formação de duas pontas, uma com um grupo aldeído terminal e a outra com um grupo vinil, Figura 12 (CARNEVAROLO JR, 2010).

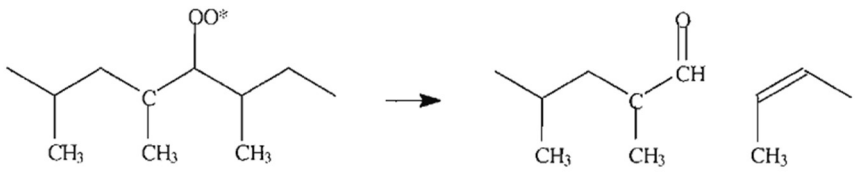


Figura 12: Reação de degradação térmica no Nylon: ataque ao carbono secundário

Fonte: (adaptado de CARNEVAROLO JR, 2010).

Por meio de investigações de misturas de PP/PS, Fan (2022), percebeu mudanças na distribuição da arquitetura molecular devido à degradação termomecânica. De forma semelhante, pelas investigações de Saikrishnan (2020), nota-se que a degradação termomecânica, durante a extrusão de polímeros, a exemplo do polipropileno, gera grupos carbonila (cetonas e aldeídos), e, neste tipo de degradação, na qual ocorrem cisões de cadeia, observa-se uma redução na viscosidade do fundido.

As cadeias com massa molar acima de 105 apresentam maior probabilidade de sofrer cisão de cadeia e, de acordo com os estudos de Fiandra, (2023), a extrusão de alguns polímeros, como por exemplo o polietileno, segue um mecanismo muito próximo, sendo afetado pela presença ou não de oxigênio, na presença de oxigênio, o ataque ao carbono secundário gera a cisão da cadeia com a formação de um aldeído e um grupo vinil terminal, Figura 13.

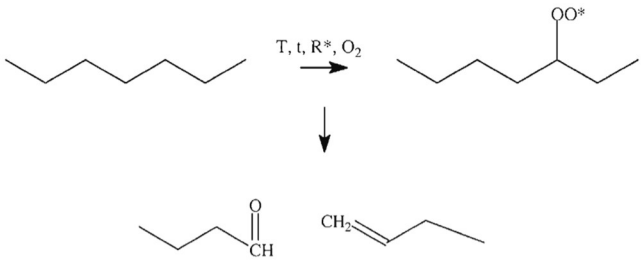


Figura 13: Representação da reação de degradação térmica no Nylon na presença de oxigênio.

Fonte: (adaptado de CARNEVAROLO JR, 2010).

Carnevarolo, (2010), afirma ainda que na ausência de oxigênio, o cisalhamento força a ruptura da cadeia, formando duas pontas radicais. Estas pontas se mantêm

juntas, como se estivessem em uma jaula. Dois caminhos podem ser seguidos com a recombinação, retornando à cadeia original ou reagindo com grupos vinilas terminais, gerados no mecanismo anterior ou durante a polimerização do polietileno. Tal reação produz a ramificação da cadeia, aumentando sua massa molar. Isso é sentido através do típico aumento da viscosidade verificada durante o reprocessamento dos polímeros, como exemplo do que ocorre com o polietileno de alta densidade (HDPE). Como o reprocessamento gera ramificações, reprocessar HDPE tende a transformá-lo em polietileno de baixa densidade (LDPE), Figura 14.

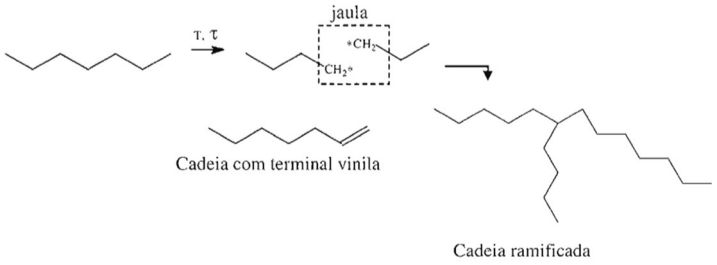


Figura 14: Reação de degradação térmica no Nylon: Na ausência de oxigênio

Fonte: (adaptado de CARNEVAROLO JR, 2010).

O número de cisões de cadeia é um dado importante na simulação de processos de degradação, portanto acredita-se que a forma de calcular, proposta no trabalho de Cáceres (2008), por exemplo, no qual foi investigado o poliestireno submetido a múltiplas extrusões e foram acompanhadas as mudanças nas curvas de distribuição de massa molar, possa ser de grande valia para subsidiar estas simulações.

Sobre a degradação do tipo “perda de grupos laterais”, ilustrada na Figura 15, o trabalho de revisão de Rodolfo (2007), no qual são investigados os principais mecanismos de degradação do PVC e sua correlação com os defeitos estruturais presentes no polímero, bem como os princípios de estabilização, concorda com a definição de Carnevarolo (2010):

> Polímeros com grupos laterais fracamente ligados, isto é, com energia de ligação menor que a da ligação simples C-C, podem permitir a sua quebra e consequente retirada, com a mudança da estrutura química do polímero. Isso ocorre em polímeros como o policloreto de vinila (PVC) e

poliacrilonitrila (PAN), nos quais HCl e HCN, respectivamente, são eliminados, deixando uma dupla ligação em seu lugar. Durante a degradação do PVC, a formação de ácido clorídrico autocatalisa a saída de outras moléculas de HCl, gerando uma reação em cascata e degradando rapidamente todo o polímero. A presença de duplas ligações alternadas na cadeia polimérica dá uma coloração avermelhada ao polímero, tanto mais escura quanto maior for o grau da degradação. Como esta reação não pode ser totalmente eliminada, durante o processamento industrial de PVC, é necessário o uso de estabilizantes térmicos, que reduzem substancialmente a reação de degradação, permitindo que o PVC possa ser moldado em produtos comerciais.

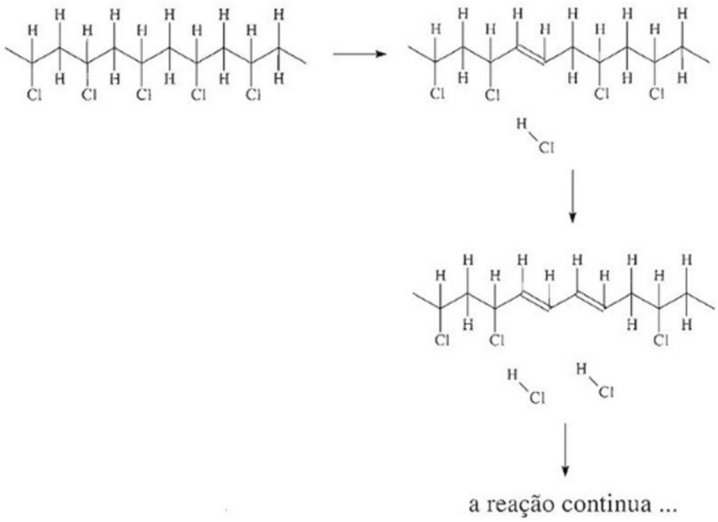


Figura 15: Degradação do PVC autocatalizada por HCl

Fonte: (adaptado de CARNEVAROLO JR, 2010).

3.5. Biodegradação Microbiana - Importância no contexto dos ciclos biogeoquímicos.

Em geral, populações de espécies distintas coexistem em contínua interação, estabelecendo comunidades bióticas, também denominadas biocenoses. A biocenose é condicionada pelo conjunto de fatores físicos e químicos do ambiente, frequentemente designado biótopo. A interação entre uma comunidade biótica e as

condições físico-químicas de seu habitat constitui um ecossistema. Desse modo, segundo Rosa (2003), pode-se afirmar que:

BIOCENOSE + BIÓTOPO = ECOSSISTEMA

A biodegradação microbiana de polímeros é um processo natural em que microrganismos, como bactérias e fungos, decompõem polímeros em substâncias mais simples, como água, dióxido de carbono e biomassa. Esse processo é fundamental para o equilíbrio dos ciclos biogeoquímicos, que por sua vez, são os caminhos percorridos pelos elementos químicos na natureza.

Muitos microrganismos, seres decompositores, podem utilizar polímeros como fonte de energia, gerando biogás, uma fonte de energia renovável, além da possibilidade de recuperação de nutrientes, pois pode liberar, por exemplo, nitrogênio e fósforo, que podem ser utilizados por outros organismos, contribuindo para a fertilidade do solo. A Figura 16 apresenta um esquema geral deste fluxo de energia natural, onde os polímeros podem ser artificialmente inseridos, de forma ilustrativa, em alguma posição entre o sol e os seres decompositores.

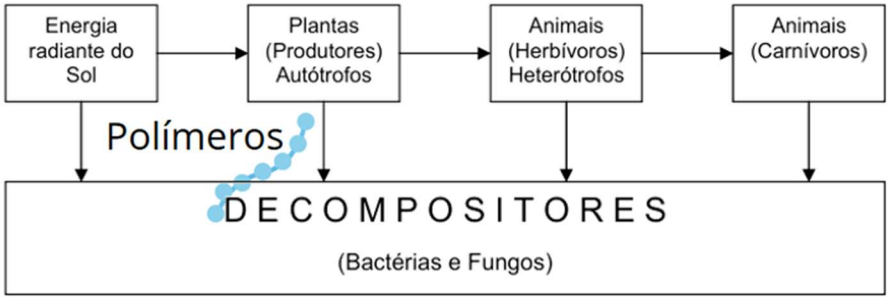


Figura 16: Diagrama de transferência de energia solar para os seres vivos

Fonte: adaptado de (ROSA; MESSIAS; AMBROZINI, 2003)

No ciclo do carbono, por exemplo, a biodegradação de polímeros à base de carbono, como os plásticos convencionais, libera carbono na forma de dióxido de carbono (CO_2), que é reabsorvido pelas plantas durante a fotossíntese, fechando o ciclo. No esquema da Figura 17, ilustrativamente, é possível a inserção dos polímeros entre o grupo dos resíduos orgânicos e o dos decompositores.

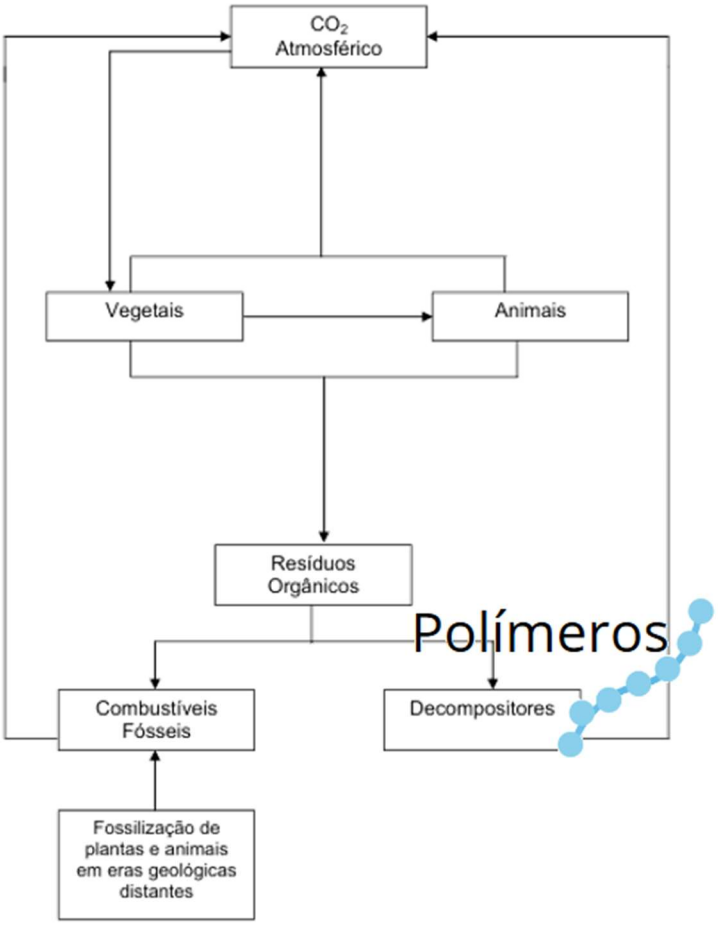


Figura 17: Esquema representativo do ciclo do carbono

Fonte: adaptado de (ROSA; MESSIAS; AMBROZINI, 2003)

A totalidade da microbiota do solo possui a capacidade metabólica para desempenhar funções essenciais, como a ciclagem biogeoquímica. No entanto, apenas um grupo restrito participa de funções específicas, como a mineralização de poluentes orgânicos recalcitrantes (CAVALCANTE, 2023).

De acordo com Drzyzga (2019), é possível projetar comunidades microbianas eficientes capazes de degradar resíduos plásticos, mesmo aqueles tipos atualmente resistentes à decomposição biológica. A integração de técnicas de reciclagem mecânica, química, termoquímica e biotecnológica com a atividade biológica de micróbios, fungos e até protistas, permitida sob condições controladas e contidas, talvez seja a chave para atingir o objetivo de uma economia circular neste setor.

A busca por estas comunidades microbianas, como os micro-organismos celulolíticos, para fins biotecnológicos, é uma prática amplamente difundida no meio científico (TANG, 2020). Outros micro-organismos interessantes são os produtores da amilase, que é uma enzima responsável pela hidrólise de moléculas de amido em polímeros compostos por unidades de glicose. Bactérias, fungos e leveduras são os principais produtores dessa enzima, sendo as bactérias produtoras de amilases amplamente encontradas no solo (SILABAN, 2020). Sobretudo os micro-organismos associados à degradação das xilanas, focando em heteropolímeros que consistem principalmente em xilose e arabinose e representam a maior parte da hemicelulose das paredes celulares das plantas (VERMA, 2019), e da lignina (RESHMY, 2022).

3.6. Biodegradação ou Biodeterioração Microbiana de poliésteres

Os poliésteres são fontes potenciais de carbono e energia para microrganismos heterotróficos, incluindo bactérias e fungos, Tabela 2, de diversas maneiras, e as ações dos microrganismos são influenciadas por dois processos diferentes, segundo Mohan *et al* (2011):

- Ação direta: A deterioração dos polímeros que servem como substância nutritiva para o crescimento dos microrganismos.
- Ação indireta: A influência dos produtos metabólicos dos microrganismos, como descoloração ou deterioração adicional.

Tabela 2 - Diferenças entre fungos e bactérias.

Características	Fungos	Bactérias
Reino	Reino Fungi	Reino Monera
Número de células	Multicelulares (exceto leveduras)	Unicelulares
Nutrição	Heterotróficos	Heterotróficos ou autotróficos
Respiração	Aeróbios	Aeróbios, anaeróbios ou facultativos
Tipo de célula	Eucariontes	Procariontes
pH preferido (maioria)	Levemente ácido	Neutro ou levemente alcalino

A biodegradação de um material polimérico é a degradação química causada pela ação de microrganismos naturais, como bactérias e fungos, através da ação enzimática, resultando em produtos metabólicos dos microrganismos (por exemplo, H_2O, CO_2, CH_4, biomassa etc.) (MOHAN; SRIVASTAVA, 2011). Em contraste com a biodegradação de polímeros, onde ocorre uma conversão quase completa dos componentes do material, em muitos casos, apenas uma mudança na estrutura do polímero ou na sua composição é observada, falando-se então em biodeterioração ou biocorrosão de polímeros (FU, 2020). O resultado em ambos os casos é uma perda completa da integridade estrutural, como resultado da drástica diminuição do peso molecular.

Atualmente, o termo "biodegradável" diz respeito ao comportamento do material na etapa ao final da aplicação para o qual foi manufaturado, pensando-se na sua interação com o meio ambiente no local onde será disposto, ao fim da sua vida útil (intencional). Já o termo “biodeterioração” diz respeito à interação do material com o meio ambiente durante a aplicação para o qual foi manufaturado, no momento que está em uso (não intencional). Embora a biodegradação possa ser vista como o oposto da biodeterioração, pois naquele, o olhar estaria voltado à necessidade de atendimento às questões de sustentabilidade, enquanto neste, o olhar se voltaria às questões de qualidade do material e atendimento ao cliente, tecnicamente trata-se dos mesmos processos, alterados em significado e importância apenas pela necessidade humana. Portanto, o termo biodegradação também inclui, implicitamente, biocorrosão, biodeterioração ou Corrosão Influenciada (induzida) por Microrganismos (CIM) (AMOBONYE, 2021).

Segundo Gunawardene (2021), os microrganismos estão envolvidos na degradação e deterioração de poliésteres sintéticos e naturais, formando biofilmes. Os poliésteres que são suscetíveis à formação de biofilme incluem tintas, adesivos, plásticos, selantes, compósitos, materiais lubrificantes, combustíveis etc.

Os microrganismos são altamente adaptáveis ao ambiente e secretam tanto endoenzimas quanto exoenzimas, que atacam o substrato e quebram as cadeias moleculares em segmentos (MOHAN; SRIVASTAVA, 2011). As enzimas secretadas são proteínas de estrutura química complexa, com alto peso molecular, possuindo grupos hidrofílicos como -COOH, -OH e -NH_2 (CHINAGLIA, 2018) que podem atacar

e eventualmente destruir quase tudo. Diversos fatores, incluindo a disponibilidade de água, temperatura, uso de oxigênio, minerais, pH, potencial redox, fonte de carbono e energia, influenciam o crescimento de microrganismos, Tabela 3. A ação degradativa de fungos e bactérias sobre o material polimérico é resultado da produção de enzimas e das subsequentes quebras no substrato não vivo, a fim de fornecer materiais nutritivos.

Tabela 3 - Espectro de condições sob as quais a vida microbiana é observada.

Parâmetro	Condições
pH	0 a 13
Temperatura	-5°C a +116°C
Pressão	Até 1.000 bar
Potencial redox	-500 mV a +850 mV
Salinidade	De água ultrapura a água quase saturada
Radiação	Biofilmes em lâmpadas ultravioleta, unidades de irradiação e usinas nucleares
Concentração de nutrientes	De 10 µg/L (água potável e purificada) até a vida em e sobre fontes de carbono

Uma ampla gama de microrganismos utiliza enzimas, que são proteínas altamente especializadas com complexas estruturas tridimensionais, como fontes de carbono e energia. Na presença de enzimas, pode ser frequentemente observado um aumento na taxa de reação de 10^6 - 10^{20}, sem a criação de produtos indesejáveis (SHIRAI, 2016). Em geral, existem muitos tipos diferentes de enzimas (mais de 2000) em um sistema biológico e cada enzima desempenha uma função química específica. A susceptibilidade dos polímeros ao ataque microbiano geralmente depende da disponibilidade de enzimas, da disponibilidade de um sítio nos polímeros para o ataque enzimático, da especificidade da enzima para aquele polímero e da presença de coenzima, se necessário (AMOBONYE, 2021).

Segundo Mohan (2011) e Amobonye (2021), o tipo de reação que provavelmente tem mais importância na degradação enzimática de poliésteres é a reação bimolecular, na qual a enzima catalisa a interação do polímero com um reagente de

baixa massa molecular. Essas reações podem ocorrer por mecanismo de deslocamento simples ou mecanismo de deslocamento duplo.

- Mecanismo de deslocamento simples, Figura 18: Ambos os substratos, A e B, se ligam à enzima livre (En) por reações reversíveis consecutivas. Depois disso, o complexo final EnAB se dissocia nos produtos C, D e na enzima livre.

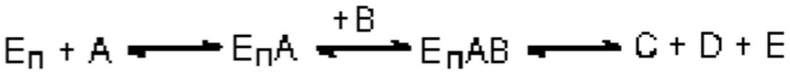


Figura 18: Mecanismo de deslocamento simples

Fonte: (MOHAN; SRIVASTAVA, 2011)

- Mecanismo de deslocamento duplo, Figura 19 : Apenas um substrato por vez se liga à enzima, mas o complexo do primeiro substrato ligado, EnAY, sofre dissociação unimolecular em um grupo funcional apropriado para formar um novo complexo EnY entre a enzima e um fragmento Y de AY. Este complexo intermediário se combina com o segundo substrato B e transfere o fragmento Y para B.

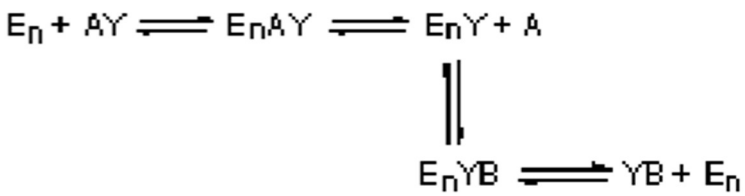


Figura 19: Mecanismo de deslocamento duplo (Pingue-Pongue)

Fonte: (MOHAN; SRIVASTAVA, 2011)

Todos os polímeros são mais ou menos biodegradáveis em algum grau devido à natureza orgânica de seus principais elementos. A complexidade, as estruturas e as composições dos materiais poliméricos são um dos aspectos importantes que governam a biodegradação de polímeros. De acordo com Reshmy (2022), a

biodegradação de polímeros é um processo heterogêneo. Os polímeros não consistem simplesmente de um único componente químico homogêneo, mas contêm diferentes polímeros (blendas) ou aditivos de baixo peso molecular (plastificantes) que podem servir como bons nutrientes para os microrganismos ambientais desenvolvidos nas superfícies dos polímeros. Além disso, dentro de um polímero podem estar presentes diferentes elementos estruturais (copolímeros), que podem ser distribuídos estatisticamente ao longo das cadeias poliméricas (copolímeros aleatórios) ou, alternativamente, (copolímeros alternados).

Em meados de 2011, os autores Mohan e Srivastava, por meio de uma profunda revisão bibliográfica, consideraram que as diferentes estruturas de um polímero (ramificação ou reticulação) podem influenciar diretamente a acessibilidade do material à clivagem da cadeia polimérica catalisada por enzimas, e ter um impacto crucial nas estruturas de ordem superior dos polímeros (cristais ou regiões amorfas), sendo os seguintes fatores os que mais afetam a taxa de degradação de polímeros em um ambiente biológico:

- Estrutura e morfologia do polímero;
- Peso molecular;
- Características hidrofóbicas e hidrofílicas;
- Aditivos;
- Métodos de síntese;
- Condições ambientais.

A biodegradabilidade depende principalmente de estruturas químicas hidrolisáveis e oxidáveis, do equilíbrio da hidrofobicidade e pesos moleculares. Propriedades físicas como cristalinidade, orientação, Tm ou Tg, e propriedades morfológicas como área de superfície ou espessura afetam a taxa de degradação. As seguintes diretrizes foram feitas para a relação entre a estrutura do polímero e biodegradação, segundo Bastioli (2005):

1. Polímeros de ocorrência natural são, em sua maioria, biodegradáveis. Polímeros naturais quimicamente modificados podem biodegradar dependendo da extensão da modificação e do tipo de grupo modificador.
2. Polímeros de adição sintéticos, exceto o álcool polivinílico com esqueletos de carbono, não biodegradam em pesos moleculares superiores a 1000.
3. Polímeros de adição sintéticos, incluindo poliacetais e poliésteres, com heteroátomos em seus esqueletos de carbono podem biodegradar.
4. Polímeros de condensação sintéticos são geralmente biodegradáveis em maior ou menor grau, dependendo dos seguintes fatores:

   • Acoplamento em cadeia (éster > éter > amida > uretano)

   • Peso molecular (mais baixo é mais rápido do que mais alto)

   • Morfologia (Tm) (amorfo é mais rápido do que cristalino)

   • Dureza (Tg) (mais macio é mais rápido do que mais duro) e

   • Hidrofilia *vs* hidrofobicidade (hidrofílico é mais rápido do que hidrofóbico).
5. A solubilidade em água não garante a biodegradabilidade.

A respeito do mecanismo geral de biodeterioração de polímeros, este envolve principalmente reações químicas catalisadas por enzimas, que podem ocorrer devido a endoenzimas e exoenzimas (BASTIOLI, 2005). As primeiras resultam na clivagem aleatória da cadeia com uma diminuição substancial no peso molecular, enquanto as últimas, nas quais o efeito imediato sobre o peso molecular do polímero residual será muito menor, resultam na remoção de apenas unidades terminais, que geralmente são monômeros, dímeros ou trímeros.

Os microrganismos não são capazes de transportar os polímeros diretamente através de suas membranas celulares externas para o interior das células onde a maioria dos processos bioquímicos ocorrem, devido à falta de solubilidade em água e ao comprimento das moléculas do polímero. Para usar tais materiais como fonte de carbono e energia, os microrganismos desenvolveram uma estratégia especial. Eles excretam enzimas extracelulares que despolimerizam os polímeros fora das

células. As enzimas despolimerases extracelulares e intracelulares estão ativamente envolvidas na degradação biológica de polímeros. As vias do mecanismo de biodegradação anaeróbica e aeróbica são apresentadas na Figura 20 (NEVES; PIRES, 2011). Durante a degradação, as exoenzimas dos microrganismos quebram polímeros complexos, produzindo cadeias curtas ou moléculas menores, por exemplo, oligômeros, dímeros e monômeros, que são pequenos o suficiente (solúveis em água) para passar pelas membranas bacterianas externas semipermeáveis e, em seguida, serem utilizados como fontes de carbono e energia (MOHAN; SRIVASTAVA, 2011). Este processo inicial de quebra do polímero é chamado de despolimerização. Quando os produtos são espécies inorgânicas, por exemplo, CO_2, H_2O ou CH_4, a degradação é chamada mineralização.

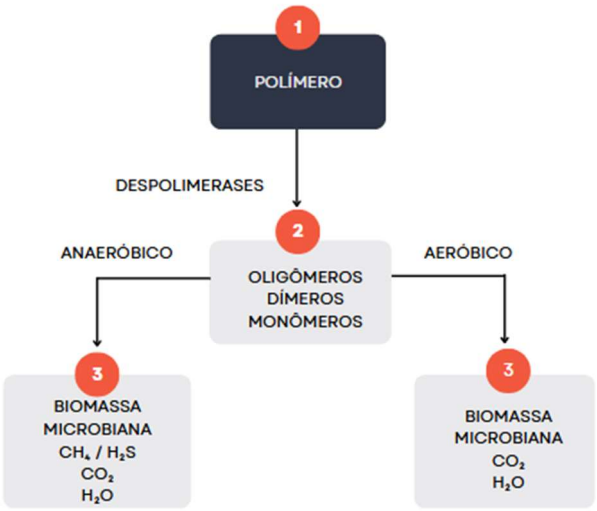


Figura 20: Biodegradação polimérica sob condições aeróbicas e anaeróbicas.

Quando o O_2 está disponível, os microrganismos aeróbicos são principalmente responsáveis pela destruição de materiais complexos com biomassa microbiana, CO_2 e H_2O como produtos. Em contraste, na ausência de O_2, ou seja, em condições anóxicas, consórcios anaeróbicos de microrganismos são responsáveis pela deterioração do polímero. Nesse caso, os produtos primários serão biomassa microbiana, CO_2, CH_4 e H_2O em condições metanogênicas (BASTIOLI, 2005) ou H_2S, CO_2 e H_2O em condições sulfidogênicas. Como termodinamicamente o O_2 é um aceptor de elétrons mais eficiente do que SO_2^{4-} e CO_2, os processos aeróbicos produzem muito mais energia e são capazes de suportar uma população maior de

microrganismos do que os processos anaeróbicos. É importante entender que a biodeterioração e a degradação do substrato polimérico raramente podem atingir 100%, pois uma pequena parte do polímero será sempre incorporada à biomassa microbiana, húmus e outros produtos naturais (NEVES; PIRES, 2011).

A biodegradação de polímeros resulta na deterioração de algumas das propriedades mecânicas, ópticas e elétricas apresentadas na Tabela 4. Uma vez que as propriedades mecânicas dos polímeros são geralmente determinadas predominantemente pelo comprimento das cadeias poliméricas no material, a cisão das cadeias poliméricas é uma das principais razões para as mudanças nas propriedades mecânicas. Mesmo uma única clivagem endo em uma cadeia polimérica pode reduzir a massa molar para 50% e, portanto, causar mudanças significativas nas propriedades mecânicas. As pequenas variações nas estruturas químicas resultarão em grandes diferenças em termos de biodegradabilidade. Quando os plastificantes são removidos dos materiais plásticos por microrganismos, também pode ocorrer fragilização (BAJT, 2021).

Tabela 4 - Propriedades mecânicas, ópticas e elétricas deterioradas.

Propriedades mecânicas	Propriedades elétricas	Propriedades ópticas
Resistência à tração	Rigidez dielétrica	Transmissão óptica
Rigidez	Constante dielétrica	Neblina
Dureza	Resistência de isolamento	Transmissão de vapor de água
Perda de peso	Resistência ao arco	
Fragilização		
Resistência ao impacto		
Brilho		

A deterioração de materiais poliméricos é causada por microrganismos aderentes que colonizam suas superfícies, formando um biofilme. A formação de um biofilme é um pré-requisito para que ocorra corrosão e deterioração substancial desses materiais. O biofilme é uma camada viscosa onde as células bacterianas podem se envolver em uma matriz hidratada de polissacarídeos e proteínas, composta de água (80-95%), substâncias poliméricas extracelulares (EPS) que contribuem com

85-98% da matéria orgânica, os microrganismos, partículas orgânicas e inorgânicas aprisionadas (por exemplo, substâncias húmicas, detritos, argila, sílica, gesso etc.), substâncias sorvidas em EPS, células ou partículas e substâncias dissolvidas na água intersticial. O processo de estabelecimento de uma comunidade complexa de microrganismos em uma superfície como biofilme é conhecido como bioincrustação ou microincrustação (LEE, 2023).

Os cinco principais mecanismos prejudiciais (diretos e indiretos) através dos quais a estrutura e função de materiais poliméricos sintéticos podem ser danificadas por biofilmes, incluem (FLEMMING, 1998):

(1) Revestir a superfície, mascarando as propriedades da superfície e contaminando os meios adjacentes, como a água;

(2) Aumentar a lixiviação de aditivos e monômeros da matriz polimérica;

(3) Ataque por enzimas ou radicais de origem biológica ao polímero e aditivos, levando tanto à fragilização quanto à perda de estabilidade mecânica;

(4) Acúmulo de água e penetração na matriz polimérica com filamentos microbianos, causando inchaço e aumento da condutividade; e

(5) Excreção de pigmentos microbianos lipofílicos que levam a cores indesejadas no polímero.

A biodegradação indesejada de polímeros pode ser tratada por métodos físico-mecânicos, biológicos, eletroquímicos e químicos (LEE, 2023). Dentre os quais, os métodos químicos são os mais frequentemente empregados, sendo o uso de biocidas a característica mais marcante do tratamento químico. Os biocidas são compostos únicos (ou uma mistura de compostos) capazes de matar microrganismos ou inibir o crescimento microbiano. Eles também são empregados para remover populações de dentro da matriz de um material ou em suas superfícies e são divididos em biocidas oxidantes e biocidas não oxidantes, sendo estes últimos mais eficazes devido ao seu controle geral de bactérias, algas e fungos. Além disso, eles têm maior persistência, pois muitos deles são independentes do pH. Frequentemente, uma combinação de biocidas oxidantes e não oxidantes é usada para otimizar o controle microbiológico. A ação de um biocida usado para desinfetar

qualquer sistema deve ser bactericida, fungicida e algicida, exigindo assim a aplicação de compostos biocidas de amplo espectro. Embora a atividade intrínseca dos agentes biocidas seja importante, a maior preocupação é a interação entre eles e o material/sistema que eles foram projetados para proteger. O biocida deve ser compatível com o material, além de ser capaz de fornecer proteção por um período adequado (MENEGOTTO, 2014).

Sobre o mecanismo enzimático na biodegradação de poliésteres, a degradação é iniciada na superfície, onde a enzima adequa-se sobre a conformação estereoquímica do polímero (BAJT, 2021). As enzimas excretadas pelos micro-organismos são conhecidas como despolimerases. As mais comuns são as hidrolases, que realizam a quebra de moléculas através da adição de água, e são responsáveis pela catálise da hidrólise de ligações peptídicas e ligações de ésteres A literatura tem reportado, um mecanismo que ocorre em duas etapas (LEE, 2023) (NEVES; PIRES, 2011). A primeira, chamada de hidrólise biológica, envolve a ação de enzimas hidrolases sobre o material. Esse processo pode acontecer de diversas maneiras, incluindo um mecanismo que utiliza uma tríade catalítica composta por aspartato, histidina e serina, Figura 21.

Nesse processo, o aspartato interage com o anel da histidina, estabelecendo uma ligação de hidrogênio. A histidina, agindo como base, remove um próton da serina, resultando em um grupo alcóxido com alta nucleofilicidade. Este grupo alcóxido ataca a ligação éster, formando um álcool terminal e um complexo acil-enzima. Em seguida, a água reage com o complexo acil-enzima, liberando um grupo carboxila terminal e a enzima em sua forma livre. É durante essa fase de hidrólise que as propriedades físicas do polímero se deterioram, resultando em descoloração, fragmentação e fragilidade (AMOBONYE, 2021).

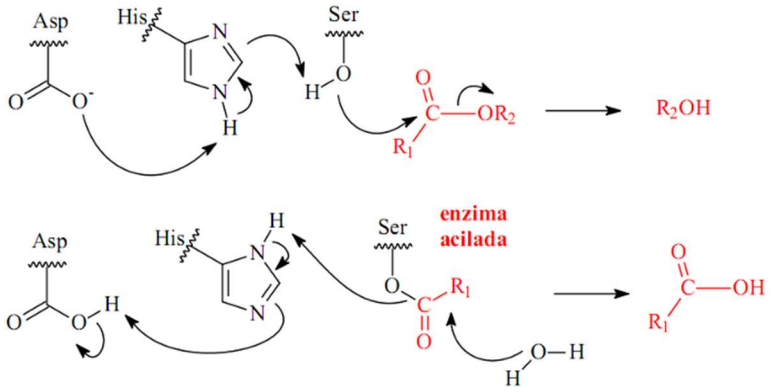


Figura 21: Mecanismo da hidrólise enzimática de um éster, produzindo como produtos, ácido graxo e álcool

Fonte: (NEVES; PIRES, 2011)

Após a hidrólise, ocorre a oxidação da matéria, segunda etapa da degradação, na qual compostos naturais e sintéticos, em sua maioria, perdem elétrons (oxidam), resultando na síntese de adenosina trifosfato (ATP), uma molécula energética. Em condições aeróbias, o oxigênio atua como aceptor final de elétrons, permitindo a conversão completa do substrato em moléculas de dióxido de carbono. Nesta segunda e última fase da degradação do polímero, ocorre a conversão dos fragmentos em água, dióxido de carbono, metano (em condições anaeróbias), biomassa e energia. Portanto, um dos métodos laboratoriais utilizados para avaliar a biodegradação de polímeros baseia-se na medição do consumo de O_2 ou produção de CO_2, indicando a ocorrência do processo (YUAN, 2023).

3.7. Testes de biodegradabilidade (Estado da arte dos protocolos oficiais).

Enquanto um teste de biodeterioração visa caracterizar as mudanças nas propriedades do material (que podem até ser causadas por pequenas mudanças químicas nos polímeros, como extração de plastificante ou oxidação etc.), os testes de biodegradabilidade para um material visam sua transformação final em produtos biológicos naturais. Devido aos seguintes fatos, múltiplos procedimentos de teste são necessários na avaliação da biodegradabilidade de um material:

- A perda de peso observada pode não resultar da degradação do polímero, mas da lixiviação de aditivos, incluindo plastificantes.

- A produção de dióxido de carbono pode ser resultado da degradação da fração de baixo peso molecular do polímero, sem degradação das cadeias mais longas.
- Uma grande perda de resistência do material pode vir de uma mudança muito pequena em sua composição química.
- A resistência é frequentemente afetada de forma desproporcional pela perda de aditivos e uma diminuição de 90% na resistência pode resultar de apenas 5% de mineralização.

Os métodos atualmente disponíveis não são adequados para abordar a ampla variedade de polímeros utilizados sob diferentes condições (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). Além disso, os métodos de teste disponíveis oferecem muito pouca flexibilidade porque os objetivos desses métodos estão em fase de desenvolvimento. A extensão da degradação dos polímeros avançados utilizados, por exemplo, na aviação e eletrônica, não pode ser determinada quantitativamente com as técnicas existentes. Ao testar os fenômenos de degradação de plásticos no meio ambiente, é preciso enfrentar um problema geral em relação aos tipos de testes aplicados e às conclusões que podem ser tiradas. Além da reprodutibilidade, a redução da duração dos testes e a minimização do material necessário são pontos cruciais na realização de investigações sistemáticas extensas para testes de biodegradação. Em princípio, os testes de degradação podem ser classificados em três categorias:

- Testes de campo: ambiente complexo e condições variáveis
- Testes de simulação: ambiente complexo e condições definidas
- Testes de laboratório: ambiente sintético e condições definidas

Experimentos de campo, como o soterramento de amostras de plástico em solo, rios ou ambientes de compostagem em escala real, simulam condições ambientais autênticas, porém apresentam limitações significativas. A ausência de controle preciso sobre variáveis ambientais, como temperatura, pH e umidade, constitui um desafio inerente a tais experimentos. Além disso, as metodologias analíticas disponíveis para monitorar o processo de degradação são restritas, frequentemente limitadas à avaliação de alterações visuais nas amostras poliméricas ou à determinação da desintegração por meio da perda de massa. A análise de resíduos e intermediários é dificultada pela complexidade e imprevisibilidade do ambiente

natural. Considerando que a mera desintegração física de um material plástico não se qualifica como biodegradação, tais testes, isoladamente, não são suficientes para comprovar a biodegradabilidade de um material (BARDAJÍ, 2018).

No intuito de mitigar as limitações dos testes de campo, diversos Testes de simulação já foram desenvolvidos. Nestes, a degradação ocorre em um ambiente real (composto, solo ou água do mar, por exemplo), porém a exposição ao ambiente é realizada em reatores laboratoriais. Parâmetros externos cruciais que influenciam o processo de degradação, como temperatura, pH e umidade, podem ser controlados e ajustados. Exemplos de tais ensaios incluem os testes de soterramento em solo, os de compostagem controlada, os testes simulando aterros sanitários e os testes aquosos em "aquário". Em alguns casos, nutrientes são adicionados com o objetivo de acelerar a degradação e reduzir a duração dos testes (NEVES; PIRES, 2011).

Os testes de biodegradação mais reprodutíveis são os testes de laboratório, nos quais são usados meios definidos que são inoculados com uma população microbiana mista. Em alguns casos, cepas microbianas individuais ou misturas de algumas cepas são usadas para inoculação. Tais testes geralmente ocorrem em condições otimizadas para a atividade dos microrganismos em particular (por exemplo, temperatura, pH, umidade etc.), com o efeito de que os polímeros geralmente exibem uma taxa de degradação muito maior em testes de laboratório do que o observado em condições naturais (AMOBONYE, 2021).

Segundo Amobonye, (2021), os testes de degradação mais reprodutíveis usam diretamente as enzimas extracelulares isoladas dos microrganismos responsáveis pela primeira etapa do processo de degradação, que é a redução da massa molar dos polímeros por despolimerização. Mesmo que com testes de laboratório não seja possível provar a biodegradação em termos de metabolização por microrganismos, as durações mais curtas dos testes e as condições de teste reprodutíveis os tornam especialmente úteis para investigações sistemáticas ao estudar os mecanismos básicos da biodegradação de polímeros. No entanto, as conclusões sobre a taxa absoluta de degradação em um ambiente natural só podem ser tiradas em uma extensão limitada.

Exemplos de tais testes, citados em documentos normativos, Tabela 5, incluem o método de detecção rápida, o teste de frasco fechado, o método da câmara ambiental, a triagem em placa de Petri, a gravimetria, a respirometria, a medição de biogás e a hidrólise superficial.

Tabela 5: Principais normas relacionadas à testes de biodegradação em polímeros.

NORMA	TÍTULO
BS EN ISO 22403 (2021)	Plásticos. Avaliação da Biodegradabilidade Intrínseca de Materiais Expostos a Inóculos Marinhos em Condições Mesofílicas de Laboratório Aeróbico. Métodos de teste e requisitos.
BS ISO 5148 (2022)	Plásticos. Determinação da taxa de biodegradação aeróbica específica de materiais plásticos sólidos e tempo de desaparecimento (DT50) sob condições de teste de laboratório mesofílico.
BS EN ISO 14851 (2019)	Determinação da biodegradabilidade aeróbica final de materiais plásticos em meio aquoso. Método Medindo a Demanda de Oxigênio em um Respirômetro Fechado.
ASTM D5511-18 (2018)	Método de teste padrão para determinar a biodegradação anaeróbica de materiais plásticos sob condições de digestão anaeróbica de alto teor de sólidos.
ASTM D5338-15 (2021)	Método de teste padrão para determinar a biodegradação aeróbica de materiais plásticos sob condições controladas de compostagem, incorporando temperaturas termofílicas.
ASTM D5988-18 (2018)	Método de teste padrão para determinar a biodegradação aeróbica de materiais plásticos no solo.
ASTM D5526-18 (2018)	Método de teste padrão para determinar a biodegradação anaeróbica de materiais plásticos sob condições aceleradas de aterro sanitário.
ASTM D6691-17 (2018)	Método de teste padrão para determinar a biodegradação aeróbica de materiais plásticos no ambiente marinho por um consórcio microbiano definido ou inóculo natural de água do mar.
ASTM D7475-20 (2020)	Método de teste padrão para determinar a degradação aeróbica e a biodegradação anaeróbica de materiais plásticos sob condições aceleradas de aterro sanitário de biorreator.
ASTM D7991-22 (2022)	Método de teste padrão para determinar a biodegradação aeróbica de plásticos enterrados em sedimentos marinhos arenosos sob condições controladas de laboratório.
NBR 15448-2 (2008)	Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis - Parte 2: Biodegradação e compostagem - Requisitos e métodos de ensaio. Aeróbica.
NBR 13894 (1997)	Tratamento no solo (landfarming). Aeróbica.

Com relação aos testes que envolvem técnicas respirométricas, monitorando, por exemplo, a produção de CO_2, apesar de ainda muito utilizados e adequados, a literatura tem apontado certos inconvenientes, conforme Chinaglia *et al* (2018), que serão relatados adiante, após a definição da metodologia, OECD 301B, adotada na parte experimental deste trabalho.

Para definição da metodologia OECD 301B, é necessário considerar que polímeros são uma fonte de carbono e energia para os micro-organismos, e a reação de biodegradação em condições aeróbicas, segundo a OECD (1992), pode ser descrita conforme Equação (1):

$$C_{polímero} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + C_{biomassa} \quad (1)$$

O carbono do polímero ($C_{polímero}$) é assimilado por microrganismos (em $C_{biomassa}$) e então é rapidamente mineralizado em CO_2 e H_2O ou usado para crescimento e reprodução (mais $C_{biomassa}$). A biomassa, $C_{biomassa}$, também é mineralizada a longo prazo como resultado da rotatividade subsequente da comunidade microbiana do solo ou da utilização dos polímeros de armazenamento acumulados, levando à produção de CO_2. Como consequência, um padrão bifásico com uma fase rápida de produção de CO_2, seguida por uma fase secundária mais lenta de evolução de CO_2, é reconhecível na mineralização da matéria orgânica. Portanto, ainda segundo a OECD (1992), a Equação (2) mostra uma maneira mais precisa de descrever a biodegradação:

$$C_{polímero} + O_2 \overset{a}{\rightarrow} C_{biomassa} \overset{b}{\rightarrow} CO_2 + H_2O \quad (2)$$

O $C_{polímero}$ é convertido em $C_{biomassa}$ (a) e $C_{biomassa}$ é então convertida em CO_2 com diferentes cinéticas (b). A rigor, a reação (a) é biodegradação, enquanto a reação (b) é mineralização.

Semelhante a qualquer reação química, é possível monitorar a biodegradação

seguindo o consumo dos reagentes ou o aparecimento dos produtos. De um ponto de vista técnico, a melhor maneira de monitorar e quantificar a biodegradação é medir o reagente (O_2) ou o produto final (CO_2) do metabolismo energético. A percentagem de biodegradação é a razão entre o CO_2 evoluído e o CO_2 teórico ($ThCO_2$), ou seja, a quantidade de CO_2 esperada no caso de oxidação total do carbono presente na amostra ($C_{polímero}$) introduzida no reator, conforme Equação (3).

$$\text{Biodegradação } (\%) = \frac{C_{evoluído\ como\ CO_2}}{C_{polímero}} \times 100 \quad (3)$$

Alternativamente, o consumo de oxigênio pode ser medido com uma abordagem análoga, usando a demanda teórica de oxigênio (ThOD) para indicar a captação máxima de oxigênio no caso de oxidação total dos polímeros.

Um método confiável para medir a biomassa ainda não está disponível. Assim, a avaliação da biodegradação é baseada apenas na medição da mineralização.

Essa metodologia, fundamentada na quantificação da respiração, foi adaptada das Diretrizes da OCDE para Testes de Produtos Químicos, estabelecidas na década de 1980. De acordo com a OCDE, os produtos químicos "facilmente biodegradáveis" devem atingir 60% (do $ThCO_2$) em uma janela de 10 dias dentro de um período de 28 dias do teste. A janela de 10 dias começa quando o grau de biodegradação atinge 10% e deve terminar antes do dia 28 do teste. Esse nível de aprovação é considerado como mostrando praticamente a degradação final completa da substância de teste, pois a fração restante de 40% da substância de teste é considerada assimilada pela biomassa ou presente como produtos da biossíntese. Um produto químico "facilmente biodegradável" é considerado como sujeito a biodegradação rápida e final no meio ambiente e nenhuma investigação adicional da biodegradabilidade do produto químico, ou dos possíveis efeitos ambientais dos produtos de transformação, é normalmente necessária. Por exemplo, a abordagem da OCDE é aplicada na Europa para detergentes.

As Diretrizes da OCDE foram concebidas para substâncias químicas, ou seja,

moléculas de pequeno porte solúveis ou dispersíveis em água. Em contrapartida, os plásticos são constituídos por macromoléculas sólidas à temperatura ambiente e geralmente insolúveis em água. A biodegradação de substâncias sólidas é uma reação heterogênea, pois ocorre na interface sólido/líquido, onde as enzimas microbianas presentes na fase líquida interagem com as macromoléculas disponíveis na superfície da amostra plástica sólida submetida à biodegradação. As macromoléculas localizadas nas regiões internas da amostra plástica não participam da reação, devido à sua indisponibilidade. Basicamente, conforme a Equação (4):

$$C_{polímero} = C_{disponível} + C_{indisponível} \quad (4)$$

onde o "$C_{disponível}$" é o carbono presente na parte externa dos “plásticos”, efetivamente disponível para as enzimas na fase líquida e para a biodegradação, enquanto o restante está enterrado no núcleo do “plástico”. Portanto, de acordo com NEVES (2011), a Equação (3), quando aplicada a macromoléculas em vez de produtos químicos, deve ser reescrita como na Equação (5):

$$\text{Biodegradação } (\%) = \frac{C_{evoluído\ como\ CO_2}}{C_{disponível}} \times 100 \quad (5)$$

O "$C_{disponível}$" geralmente é desconhecido. Os cientistas que estudam a biodegradação tendem a moer a amostra de teste de modo a maximizar o "$C_{disponível}$" e, por sua vez, a taxa de biodegradação (NEVES; PIRES, 2011).

O problema da disponibilidade de “$C_{polímero}$” é uma variável adicional ao testar materiais sólidos que não está presente na biodegradação de produtos químicos. Essa variável complica a avaliação da taxa de biodegradação, porque a quantidade de “$C_{polímero}$” efetivamente disponível para biodegradação é muito menor do que a quantidade nominal (ThCO_2) e geralmente desconhecida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira tarefa consistiu em conseguir-se as amostras adequadas ao teste de biodegradação pretendido, seguida da caracterização das amostras por meio de técnicas já bem estabelecidas pela literatura no estudo de materiais poliméricos. Na sequência, o teste de biodegradação escolhido foi executado de forma adaptada às condições laboratoriais. As etapas foram resumidas na Figura 22 para maior clareza.

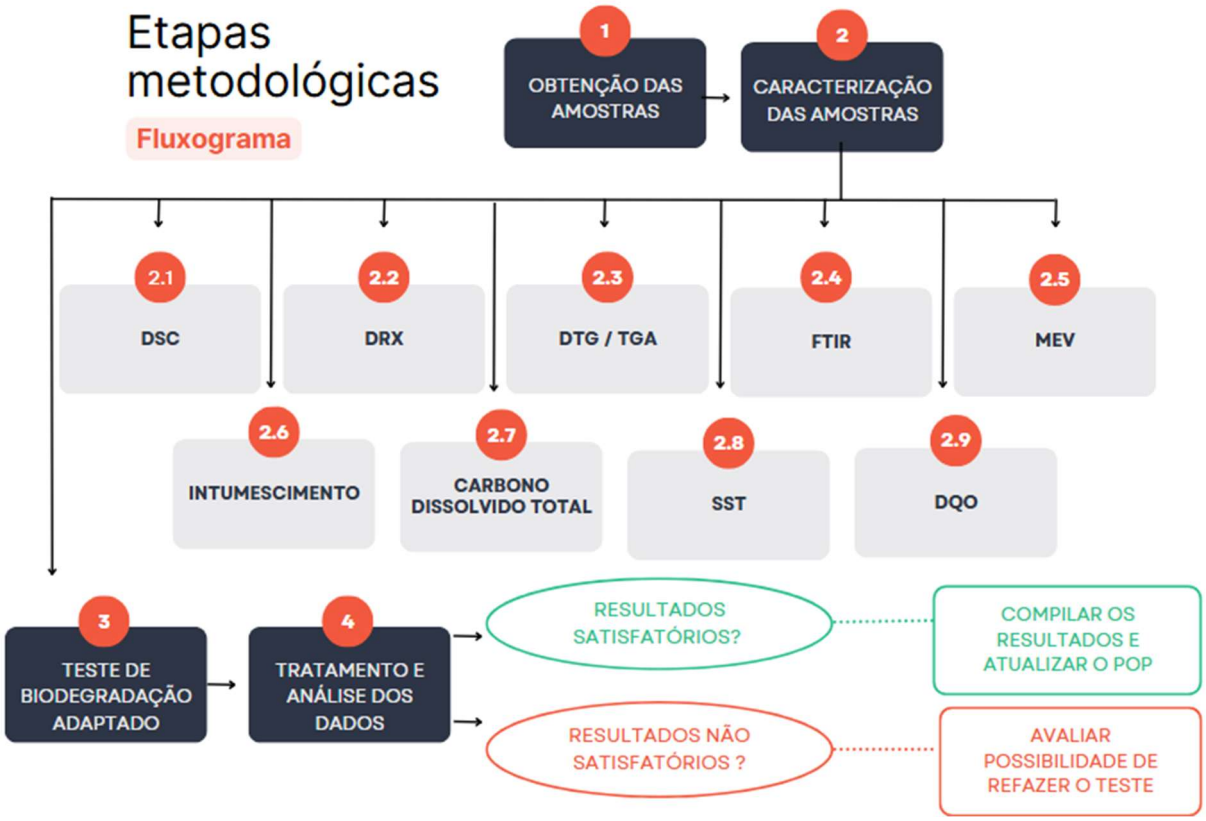


Figura 22: Fluxograma das etapas metodológicas.

4.1. Material de estudo

Foram escolhidos três tipos de canudos de blendas de amido à base de PBS. As blendas foram preparadas em extrusora dupla rosca com 4 zonas de aquecimento com temperatura de 110 °C e 120°C. As amostras são diferentes em termos da quantidade de amido na composição da mistura. Cada amostra foi rotulada com nomes A1, A2 e A3, respectivamente, Figura 23, para identificação durante as análises. O amido termoplástico foi preparado com 30% m/m de glicerol e 3 % m/m

de ácido cítrico como compatibilizantes. O amido utilizado foi comercial da marca Pachá, tanto o glicerol quanto o ácido cítrico foram da marca Neon.

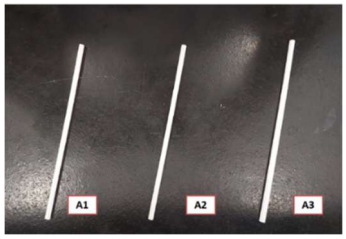


Figura 23: Amostras dos canudos biodegradáveis estudados (blendas PBS-Amido).

Para fins de facilitar os tratamentos analíticos dos dados, em função do grande número de replicatas geradas no laboratório, as amostras e os materiais de referência foram codificados, Tabela 6.

Tabela 6: Codificação das amostras para fins práticos no laboratório.

Amostra / Material de referência	**Código das replicatas**
Canudo A1	A1 - 1
ou	A1 - 2
Reator contendo a amostra A1	A1 - 3
Canudo A2	A2 - 1
ou	A2 - 2
Reator contendo a amostra A2	A2 - 3
Canudo A3	A3 - 1
ou	A3 - 2
Reator contendo a amostra A3	A3 - 3
Reator contendo o Inóculo (controle negativo)	CN - 1
	CN - 2
	CN - 3
Reator contendo a substância padrão de referência - CMC (controle positivo)	CP - 1
	CP - 2
	CP - 3
Reator contendo a referência - CMC e uma das amostras - A1 (controle inibitório)	CI - 1
	CI - 2
	CI – 3

4.2. Técnicas utilizadas para caracterização das amostras.

Para a avaliação das propriedades físico-químicas e estruturais das amostras de canudos, foram utilizadas algumas técnicas analíticas convencionais, comuns no estudo de materiais poliméricos, Tabela 7.

Tabela 7: Técnicas analíticas utilizadas para avaliação das propriedades físico-químicas e estruturais das amostras de canudos poliméricos.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-ATR) e Termogravimetria (TGA/DTG)	Para a caracterização das propriedades estruturais e térmicas.
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	Para determinação da cristalinidade.
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), e Difratometria de Raio-X (DRX)	Para analisar as principais características microestruturais e composição.
Intumescimento	Para avaliar a solubilidade e comportamento dos canudos em água.
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	Fundamental na composição do teste de biodegradação.

4.2.1 Avaliação da estabilidade térmica das blendas por meio de TGA / DTG.

Para avaliar as temperaturas de degradação térmica, a análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em atmosfera de nitrogênio (atmosfera inerte). As análises foram feitas em equipamento Shimadzu, Modelo DTG-60H. Cerca de 3 mg de cada amostra foram submetidas ao aquecimento, começando em temperatura ambiente até 600 ºC, a uma taxa de 10 ºC/min, fluxo de nitrogênio de 50 $mL.min^{-1}$, em célula de alumínio. Os mesmos testes foram desenvolvidos novamente, só que, uma atmosfera em ar foi escolhida desta vez, e a massa das amostras foi de cerca de 10 mg para fins de comparação dos resultados obtidos anteriormente com os obtidos agora numa atmosfera de ar (oxidante).

4.2.2. Investigação da composição das blendas por meio de FTIR

A análise foi realizada em Equipamento Shimadzu, modelo IRPrestige-21, em ATR, na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e 60 varreduras. Houve uma repetição das análises, desta vez via pastilhamento (pulverização da amostra através de lixamento em lixa d´água de alumínio), a fim de se comparar os resultados obtidos nas duas técnicas. Condições experimentais no pastilhamento: secagem das amostras a 40ºC, seguida de resfriamento em dessecador, pastilhas de 0,5000 g em KBr grau espectroscópico, com 2% de amostra, pressão de pastilhamento: 0,78 KN por 8 min.

4.2.3. Investigação morfológica das blendas por meio de MEV e EDS

A análise da morfologia dos filmes de todas as amostras foi conduzida por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio SHIMADZU SSX-550 com filamento de tungstênio. Previamente ao exame, os filmes foram cortados e receberam uma fina camada de ouro via *sputtering*, além de fita de carbono condutora, no equipamento Quick Coater – SC 701, Sanyu Electron. Foram obtidas ampliações de 100 e de 300 vezes.

4.2.4. Investigação do grau de cristalinidade das blendas por meio de DRX

O ensaio de difração de raios-X foi realizado em um Difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-7000, com tubo ânodo de cobre, usando monocromador de cristal de grafite acoplado. A análise da cristalinidade das amostras foi realizada no intervalo do ângulo de Bragg (2Ɵ) de 5º a 40º com passo de 0,02º. Comparou-se as amostras em termos do grau de cristalinidade.

4.2.5. Investigação do grau de cristalinidade das blendas por meio de DSC.

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial nas amostras estudadas foram realizadas em um equipamento analisador térmico DSC-60H da marca Shimadzu. Aproximadamente 5,00 mg de cada amostra foram submetidos a uma faixa de temperatura de 25 ºC a 450 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min^{-1}, sob atmosfera de nitrogênio, logo em seguida um resfriamento até -40 ºC e novamente aquecimento até 450 ºC.

O teste foi utilizado para o cálculo do grau de cristalinidade das amostras. Considera-se que os polímeros semicristalinos possuem uma transição térmica caracterizada pela fusão dos cristais e que essa transição ocorre a uma temperatura conhecida como Temperatura de Fusão Cristalina (T_m), onde o material adquire energia suficiente para vencer as forças secundárias que unem as moléculas de seus cristais, causando a sua transformação para o estado líquido (viscoso). Como neste processo ocorre absorção de energia, o DSC mensura o fluxo de calor obtendo-se, assim, o valor da variação de entalpia ocorrida durante esta transição térmica. Através da entalpia medida, obtém-se o teor de cristalinidade do material analisado.

4.2.6. Determinação do grau de intumescimento das blendas.

O ensaio de intumescimento, foi realizado conforme norma ASTM D570-98 (1999), e as etapas estão resumidas no fluxograma da

Figura 24.

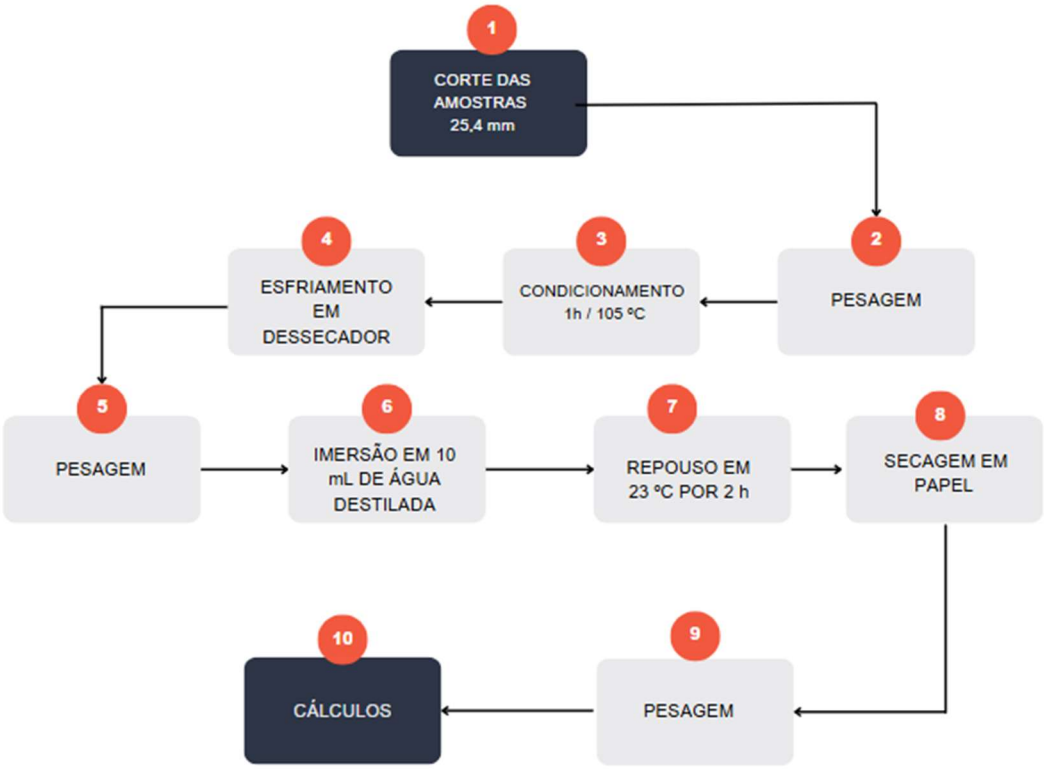


Figura 24: Teste de intumescimento segundo ASTM D570-98.

Um pedaço de cada amostra de canudo foi precisamente cortado, Figura 25, submerso em água contida num béquer, à temperatura de aproximadamente 25 ºC, durante 60 minutos. Previamente, a amostra e o recipiente foram submetidos a secagem em estufa, a 100 ºC, por 60 minutos e pesagem, em balança analítica.



Figura 25: Fotos do teste de intumescimento, ASTM D570-98, realizado em triplicata, para as amostras de canudos (A1, A2 e A3).

Finalizado o tempo do ensaio, a amostra foi retirada cuidadosamente do béquer, seca superficialmente a partir da rolagem do material sobre um guardanapo e pesada. Uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo ATX 224, com carga máxima de 220 g foi usada para pesagem. Os cálculos finais de intumescimento, a pelo menos 0,01%, foram realizados em conformidade com a Equação (6) e Equação (7).

$$Aumento\ de\ peso\ (\%) = \frac{peso\ úmido - peso\ condicionado}{peso\ condicionado} \times 100 \quad (6)$$

$$Perda\ de\ material\ solúvel\ (\%) = \frac{peso\ condicionado - peso\ recondicionado}{peso\ condicionado} \times 100 \quad (7)$$

Um maior detalhamento das condições de execução do teste de intumescimento está discriminado na Tabela 8.

Tabela 8: Condições estabelecidas para o teste intumescimento.

Tempo de condicionamento:	1 h
Temperatura de condicionamento:	105 °C
Comprimento da amostra:	25,4 mm
Tempo de intumescimento (imersão em água destilada):	2 h
Quantidade de água destilada (necessária para cobrir bem a amostra):	10 mL
Temperatura de intumescimento:	23 °C
Secagem das amostras após intumescimento	Papel absorvente.
Tempo de recondicionamento:	1 h
Temperatura de recondicionamento:	105 °C
Local de resfriamento das amostras	Dessecador de vidro com sílica gel azul
Balança analítica:	Marca Shimadzu, modelo AUX320
Paquímetro digital	Marca MTX, modelo 316119, resolução: 0,01 mm
Estufa de secagem:	Marca Fanem, modelo 520

4.2.7. Teste de biodegradabilidade das blendas por meio da OECD 301-B

O ensaio foi realizado conforme a metodologia OECD 301 B (1992), com algumas adaptações, Tabela 9. Num primeiro momento, à luz da norma, foi elaborado um documento prático, a fim de facilitar o trabalho laboratorial e para, posteriormente, servir de apoio para o grupo de pesquisa, denominado Procedimento Operacional Padrão (POP), detalhado no Apêndice A. O procedimento está resumido no fluxograma da Figura 26.

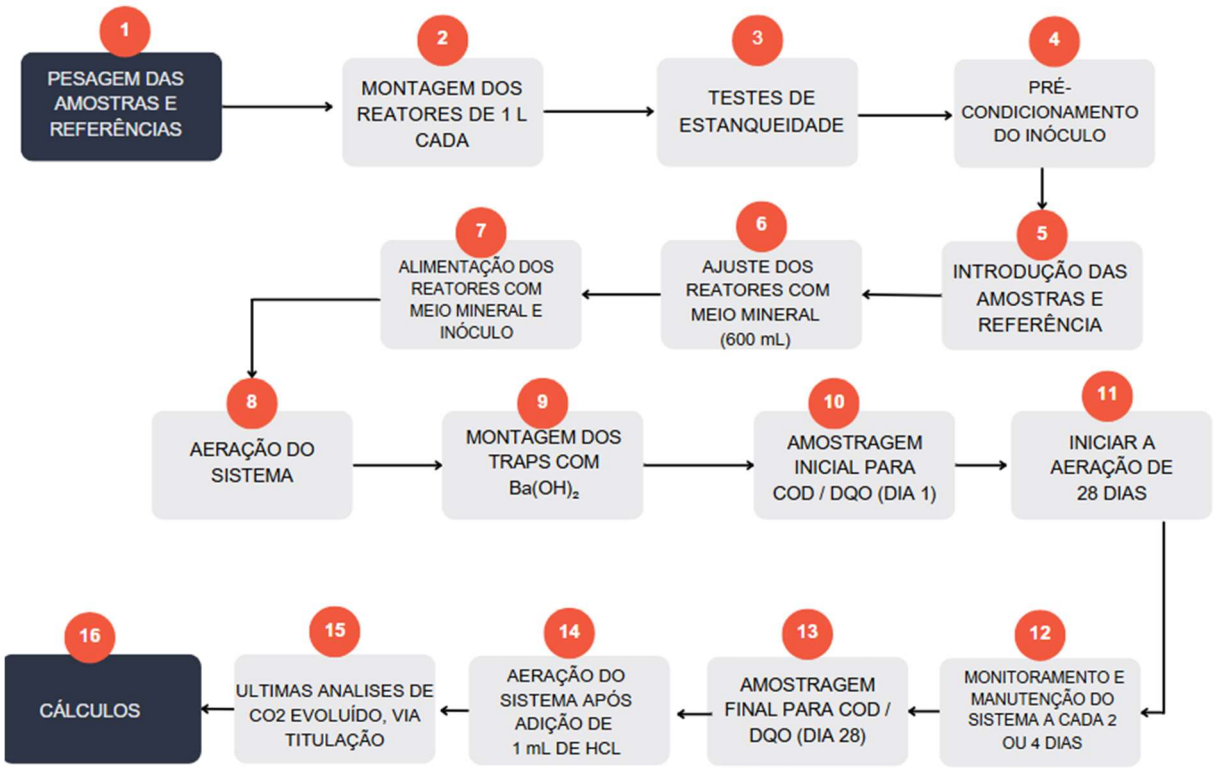


Figura 26: Fluxograma com um resumo do teste de biodegradação OECD 301 B.

Algumas adaptações foram realizadas, a fim de tornar possível a realização do teste no espaço restrito do laboratório, e utilizando os recursos já disponíveis, conforme detalhamento na Tabela 9.

Tabela 9: Principais adaptações realizadas no teste de biodegradabilidade, conforme OECD 301 B.

Item	Situação original	Alteração
Tamanho dos reatores	5 L	1 L
Adição de fenolftaleína no *trap* inicial (responsável pela remoção de CO_2 do ar de entrada)	Sem prescrição	Adição em excesso
Volume de suspensão nos reatores (meio mineral, inóculo, amostra)	3 L	600 mL
Agitação dos reatores	Constante e automática	Manual e periódica (nos dias de monitoramento)
Volume de titulante	50 mL	10 mL
Concentração de COT ou COD em cada reator	10-20 mg/L	16-790 mg/L
Fluxo de ar nos reatores	Constante em 30-100 mL/min	Variável em 6-20 mL/min

Além disso, foram consideradas as informações contidas no Anexo III da metodologia OECD 301-B, para fins de adequação da técnica a amostras pouco solúveis em água, como é o caso dos polímeros, e as informações foram resumidas na Tabela 10.

Tabela 10: Aspectos que devem receber atenção especial em testes de biodegradabilidade de amostras pouco solúveis.

Aspecto	Descrição	Considerações
Homogeneização	Processo de uniformização da amostra. (moagem, trituração etc.)	Essencial para materiais sólidos, especialmente em pequenas quantidades ou com impurezas.
Agitação	Movimento contínuo da mistura durante o teste. (agitador magnético, orbital etc.)	Deve ser suficiente para manter o composto disperso, evitando excessos que possam prejudicar os microrganismos.
Emulsificantes e Solventes	Substâncias auxiliares para dispersão e solubilização.	Devem ser não tóxicos, não biodegradáveis e não espumantes. Solventes devem ser usados em concentração mínima.
Carreadores	Substâncias sólidas usadas para auxiliar na dispersão.	Não recomendados para sólidos, podem ser úteis para compostos oleosos, desde que atendam aos critérios de segurança.
Ensaio em Branco	Teste realizado sem o composto de interesse.	Essencial para avaliar a influência das substâncias auxiliares no resultado, tais como emulsificantes, solventes e carreadores.
Testes Respirométricos	Métodos para avaliar a biodegradabilidade.	Qualquer um dos quatro testes respirométricos da OECD (301 B, 301 C, 301 D, 301 F) pode ser usado para estudar a biodegradabilidade de compostos pouco solúveis. A escolha do teste dependerá das características do composto e dos objetivos do estudo.

Fonte: Adaptado de (OECD, 1992), anexo III.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Análise termogravimétrica - TGA / DTG.

A análise térmica foi uma ferramenta adequada para verificar a estabilidade térmica das amostras e seu comportamento durante a decomposição em atmosfera de ar (oxidante) e em atmosfera de nitrogênio (inerte). As curvas de TGA são apresentadas na Figura 27 e os dados extraídos estão na Tabela 11. As temperaturas de início (T_{onset}), final (T_{endset}), média ($T_{average}$), e a perda de massa (%) para os principais eventos térmicos foram determinados por DTG.

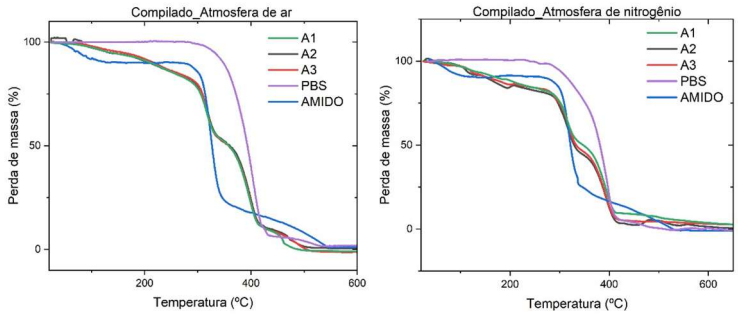


Figura 27: Curvas TGA dos canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido). Em atmosfera de ar (à esquerda) e em atmosfera de nitrogênio (à direita), resultados compilados em mesma escala.

Para cada amostra, seja blenda ou homopolímero, e independente da atmosfera, a perda de massa correspondente à evaporação da umidade adsorvida foi observada no início do aquecimento, cerca de 100 °C até 150 °C. A presença de água ocorre pelo caráter hidrofílico do TPS, devido aos grupos hidroxila presentes em sua estrutura.

A perda de massa inicial dos principais eventos térmicos ligados a decomposição do PBS e do amido começou de aproximadamente 280 °C a 337 °C. Espera-se que o amido degrade primeiro, já que o PBS apresenta maior estabilidade térmica, o que foi evidenciado nas curvas de TGA em atmosfera de ar. As amostras de PBS-AR apresentam os maiores valores de T_{onset} (337,5 °C) e T_{endset} (425,22 °C), indicando uma maior resistência à degradação térmica inicial e final em comparação com as demais. Os valores de $T_{average}$ são maiores para as amostras PBS-AR (381,36 °C) e PBS-N_2 (349,07 °C), indicando maior estabilidade térmica na média. Porém, na curva de TGA em atmosfera de nitrogênio, observou-se uma inversão, com o PBS sofrendo uma degradação em temperaturas menores quando comparado ao amido, Tabela 11. Essa inversão no comportamento térmico do PBS em relação ao amido em atmosfera de nitrogênio, nos homopolímeros, pode ser explicada considerando-se as diferenças nos mecanismos de degradação térmica desses materiais em diferentes atmosferas. Por meio dos estudos termogravimétricos de Castellões, (2016), e Lima *et al* (2014), sabe-se que na presença de ar, o PBS sofre uma degradação térmica oxidativa, o que geralmente requer temperaturas mais altas, já que a presença de oxigênio pode levar à formação de uma camada superficial de produtos de oxidação no PBS, que pode atuar como uma barreira protetora

temporária, retardando a degradação térmica e, consequentemente, elevando a temperatura necessária para a decomposição significativa do material.

Tabela 11: Dados obtidos das curvas de TGA, referentes à decomposição térmica inicial das blendas de PBS-Amido, obtidos do tratamento matemático dos gráficos de TGA.

Amostra	T_{onset}	T_{endset}	$T_{average}$	Perda de massa (%)
A1 -AR	300,31	329,81	315,6	26,04
A1-N2	296,41	328,25	312,33	26,72
A2-AR	303,3	333,58	318,44	26,52
A2-N2	291,52	335,04	313,28	26,28
A3-AR	299,91	331,90	315,905	26,93
A3-N2	289,65	333,58	311,615	31,51
AMIDO-AR	302,90	351,57	327,235	68,18
AMIDO-N2	296,88	337,33	317,105	64,12
PBS-AR	337,5	425,22	381,36	92,99
PBS-N2	286,62	411,52	349,07	93,17

*T_{onset}: Temperatura de início da degradação térmica. T_{endset}: Temperatura de fim da degradação térmica. $T_{average}$: Temperatura em que ocorre 50% da perda de massa.

Três eventos independentes de perda de massa foram observados para a curva do amido, não semelhante à curva PBS. Os eventos estão acoplados, concordando com os resultados obtidos por Martins, (2020), em amostras de composições parecidas, em que encontrou um primeiro evento térmico relacionado à vaporização de água e de compostos de baixa massa molecular de 25 ºC até aproximadamente 150 ºC, um segundo evento térmico mais intenso, de 200 a 300 ºC relacionados à decomposição da glicerina e principalmente do amido, e um terceiro evento associado à degradação de resíduos carbonáceos, ocorrendo em temperaturas superiores a 400 ºC.

Em todas as blendas analisadas, as amostras em atmosfera de nitrogênio (N_2) apresentam temperaturas de T_{onset} e T_{endset} ligeiramente menores do que em atmosfera de ar (AR). Isso pode ser atribuído à ausência de oxigênio, que reduz os processos oxidativos, mas também retarda a estabilização térmica. Além disso, as blendas apresentam temperaturas de início de degradação intermediárias (T_{onset}) (entre 296,41 °C e 302,90 °C), refletindo uma influência do amido na redução da

estabilidade térmica em relação ao PBS puro. As blendas contendo amido (AMIDO-AR e AMIDO-N_2) apresentam maiores perdas de massa (68,18% e 64,12%, respectivamente), indicando que a introdução de amido diminui a estabilidade térmica, o que possivelmente torna o material mais biodegradável. Isso ocorre devido à decomposição de componentes orgânicos do amido em temperaturas mais baixas. Os resultados indicaram 50% em massa de amido na mistura. Provavelmente não há aditivos inorgânicos nos canudos porque toda a massa foi perdida sob aquecimento, Figura 28.

O PBS puro apresenta maior estabilidade térmica, evidenciada pelos valores elevados de T_{onset}, T_{endset}, e menor perda de massa. A introdução de amido diminui a estabilidade térmica, conforme observado pelos valores reduzidos de T_{onset}, T_{endset}, e maiores perdas de massa. A atmosfera de nitrogênio contribui para reduzir os efeitos da oxidação, mas não altera significativamente os valores médios de degradação, indicando que o principal fator limitante é a composição das blendas.

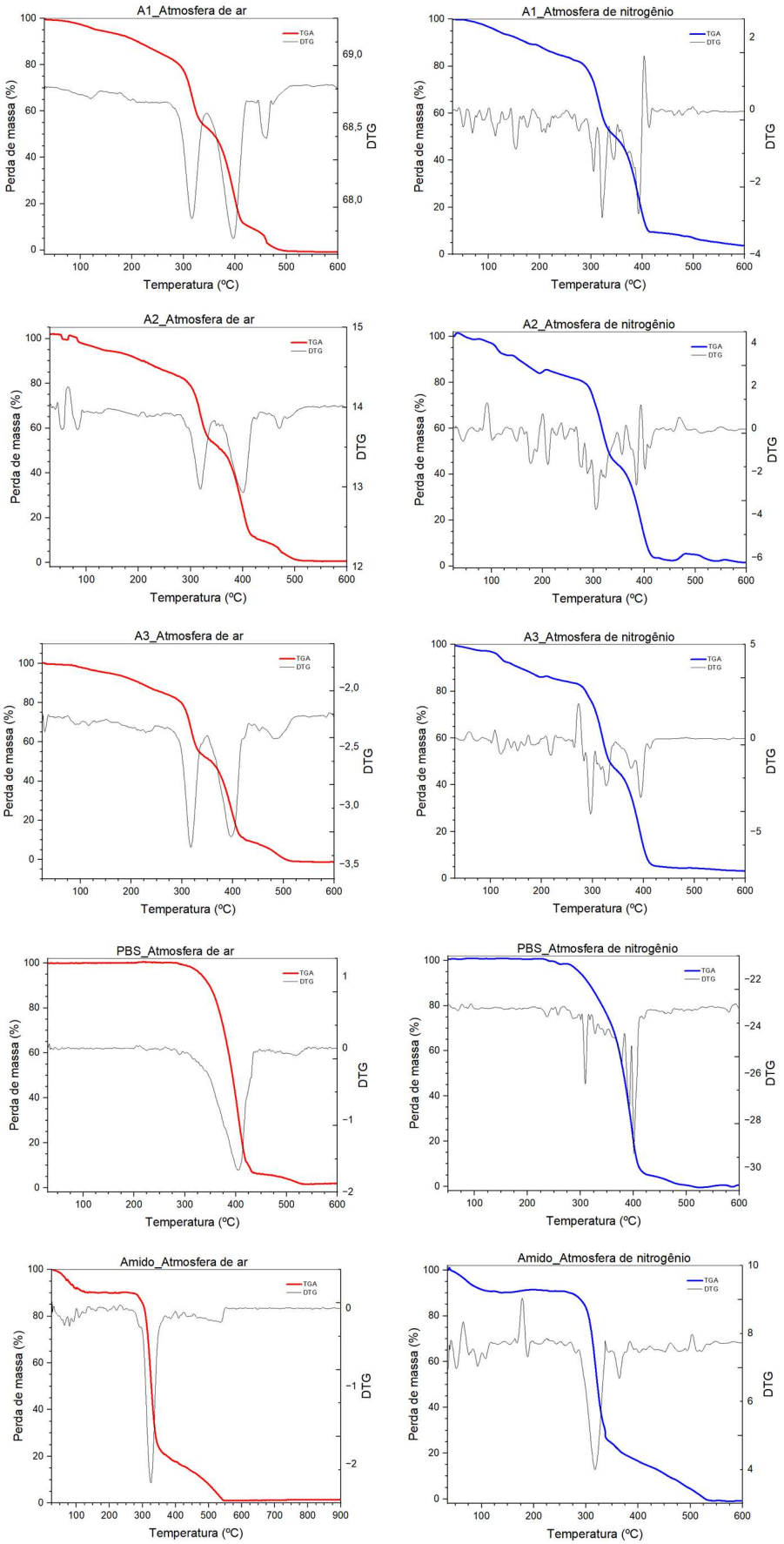


Figura 28: Curvas TGA/DTG dos canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido) em atmosfera de ar (vermelho) e em atmosfera de nitrogênio (azul).

5.2. Análise espectroscópica por infravermelho – FTIR.

Os espectros de FTIR, Figura 29, mostram as bandas típicas do PBS e do amido. A banda larga em aproximadamente 3316 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento dos grupos -OH, indicando a presença de hidroxilas nas amostras ou de umidade, sendo este último menos provável considerando-se que as amostras foram secas previamente. Tanto na estrutura química do amido quanto do glicerol, são esperados grupos -OH, por isso foi verificada a presença de bandas largas nessa região para as todas as amostras, exceto para o PBS puro. Em relação à estrutura do PBS puro, espera-se a presença de apenas hidroxilas terminais na cadeia carbônica, portanto, não foram observadas bandas no espectro de FTIR do PBS.

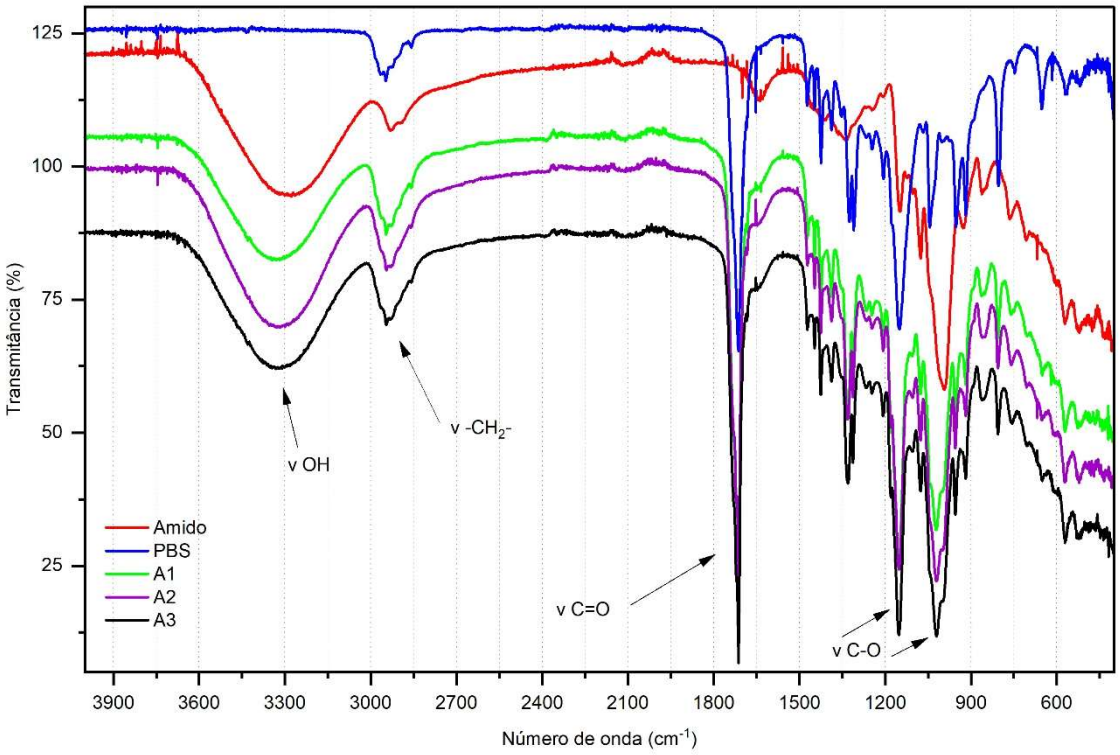


Figura 29: Espectros de infravermelho dos canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido).

As bandas entre 2.945 e 2.922 cm^{-1} foram associadas à vibração de estiramento dos grupos metileno (-CH_2-). Estas bandas são típicas em compostos orgânicos com cadeias alifáticas, em conformidade com as estruturas dos compostos que integram as blendas poliméricas avaliadas e em 1712 – 1713 cm^{-1}, à vibração de deformação

do grupo carboxila (C=O), devido à presença de grupos funcionais como ésteres ou ácidos carboxílicos nas amostras, associadas à estrutura do PBS. As bandas em torno de 1712 cm^{-1} e 1417 cm^{-1} (C-O) são mais intensas no espectro do PBS, o que é típico para este tipo de polímero. Posteriormente, as bandas em 1200 – 950 cm^{-1} são características de vibrações de estiramento dos grupos C-O e outras ligações associadas a ésteres, álcoois e éteres, Tabela 12.

Tabela 12: Principais bandas de FTIR identificadas nos canudos biodegradáveis estudados a base de PBS-Amido

Número de onda (cm^{-1})	Associação
3316	Estiramento O-H
2936	Estiramento assimétrico C-H_2
1712	Estiramento C=O
1200 – 950	Estiramento C-O

De maneira geral os espectros A1, A2 e A3 indicam que as blendas de amido e PBS (canudos) apresentam características espectrais de ambos os componentes. Outro ponto relevante na análise do espectro de FTIR é que a análise da intensidade relativa das bandas típicas de amido e PBS revelam maior teor de amido nos canudos. A análise térmica das blendas também indicou a presença de amido e PBS nos canudos.

A comparação da região de impressão digital (1400 a 900 cm^{-1}) com o espectro de uma amostra padrão é de fundamental importância para confirmar a identidade da substância analisada. De acordo com Pierruci (2012), as bandas na região 1200 a 1000 cm^{-1} são consideradas bandas características do amido e são atribuídas a vibrações de deformação axial de C-O em álcoois e a vibrações de deformação axial do sistema O-C-O.

5.3. Análise por microscopia eletrônica de varredura – MEV/EDS.

As imagens “a” e “b” de cada uma das amostras, A1, A2 e A3, representadas, respectivamente, pela Figura 30, Figura 31 e Figura 32, mostram a morfologia da superfície de cada amostra com duas diferentes magnitudes. A superfície apresenta uma morfologia homogênea, com áreas rugosas e algumas lisas que estão

associadas à mistura de polímeros. Além disso, a variação na morfologia pode indicar diferenças na composição das blendas.

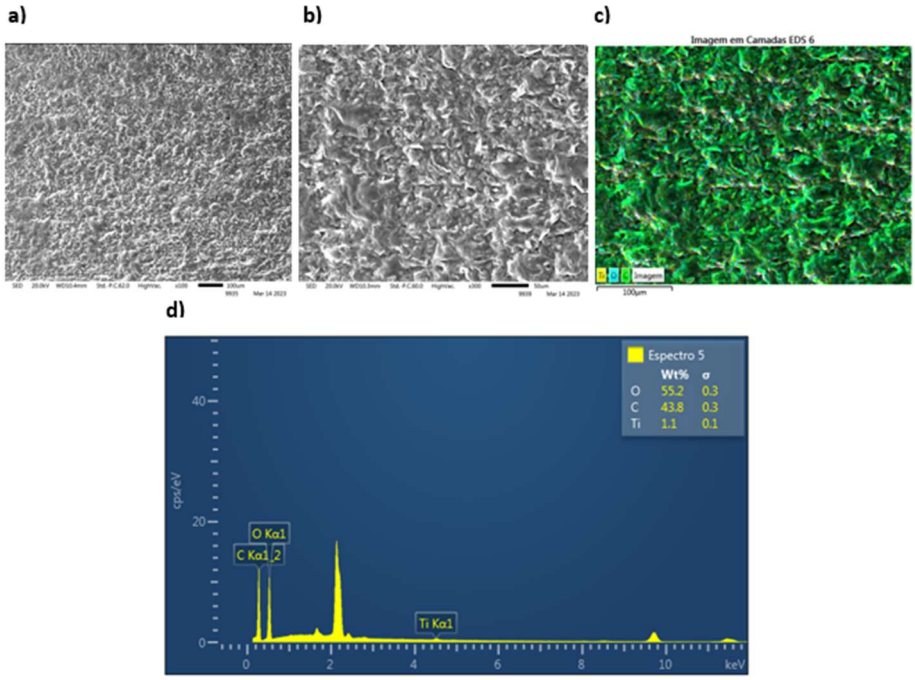


Figura 30: Imagens em microscopia eletrônica de varredura, obtidas para a amostra de canudo A1. a) 100 X, b) 300 X, c) mapeamento em EDS e d) Picos dos elementos mapeados.

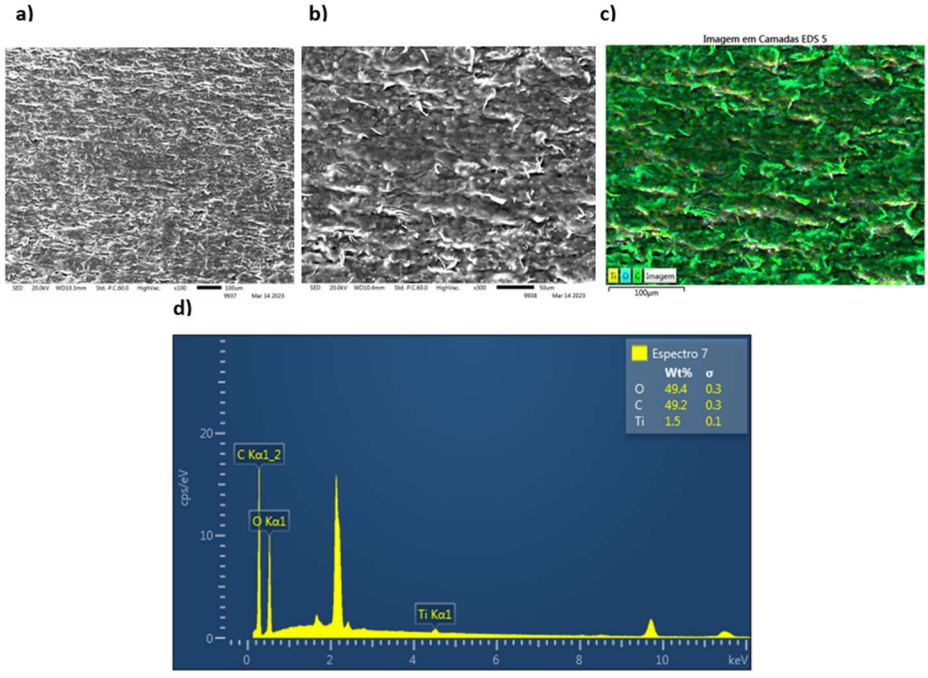


Figura 31: Imagens em microscopia eletrônica de varredura, obtidas para a amostra de canudo A2. a) 100 X, b) 300 X, c) mapeamento em EDS e d) Picos dos elementos mapeados.

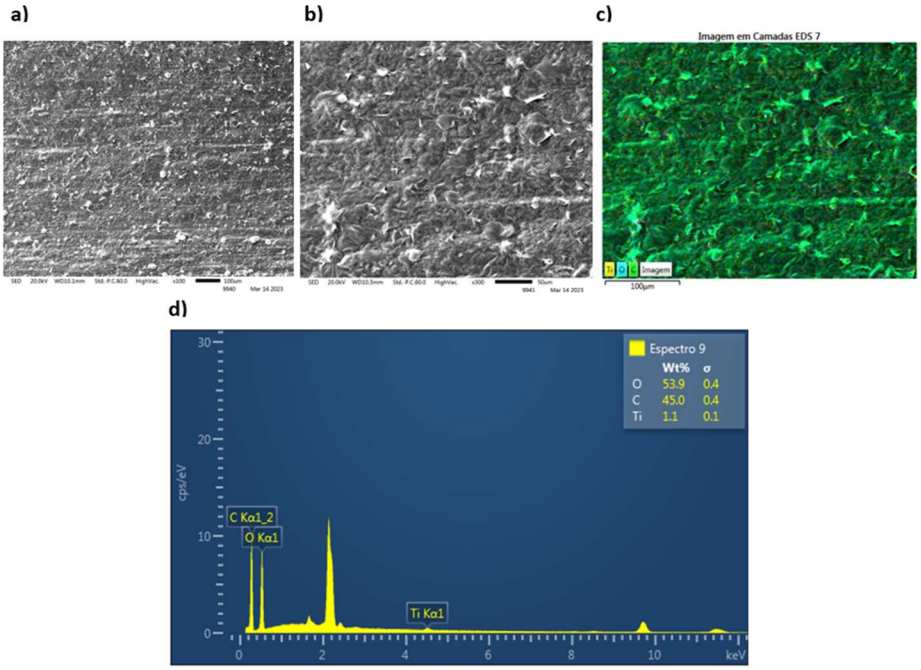


Figura 32: Imagens em microscopia eletrônica de varredura, obtidas para a amostra de canudo A3. a) 100 X, b) 300 X, c) mapeamento em EDS e d) Picos dos elementos mapeados.

As imagens “c” da Figura 30, Figura 31 e Figura 32, referem-se a microscopia com mapeamento por EDS. As áreas coloridas representam a distribuição dos elementos químicos detectados na superfície da amostra. A coloração verde pode indicar a presença de um elemento específico ou uma combinação de elementos mapeados. Os elementos encontrados no mapeamento, oxigênio, carbono e titânio, tiveram suas abundâncias relativas evidenciadas nos picos das imagens “d” destas três Figuras. Diferenças sutis nos picos entre A1, A2 e A3 podem indicar variações na formulação ou contaminação nas amostras.

A amostra A1 apresenta uma superfície menos irregular observada em ambas as magnitudes, com distribuição elementar uniforme e picos EDS. A amostra A2 mostra maior irregularidade na microestrutura evidenciada na imagem de maior magnitude, o que pode refletir efeitos de degradação ou diferença no processamento. A amostra A3 apresenta porosidades mais evidentes, que foi melhor destacada na imagem de maior magnitude, sugerindo uma possível fragilidade ou processamento diferente. O mapeamento EDS também parece bem uniforme, mas o espectro EDS pode apresentar pequenas diferenças.

5.4. Análise de cristalinidade por espectroscopia de raios X – DRX.

Por meio dos resultados obtidos dos difratogramas de raios X, Figura 33, percebeu-se a presença de picos nítidos, devido às estruturas cristalinas do PBS e do amido. Além disso, notou-se a presença de regiões ruidosas, sem picos bem definidos, porém com linha de base aumentada, devido característica amorfa associada preferencialmente ao amido.

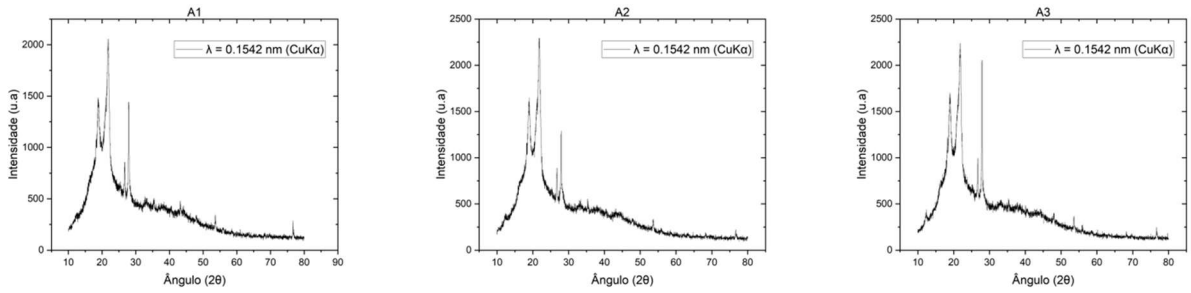


Figura 33: Gráficos DRX, obtidos para as amostras de canudos.

Os principais picos de difração do PBS, são observados em torno de 2θ = 19°, 22° e 24°. Observou-se, para cada uma das amostras, espectros típicos de um material semicristalino, Figura 34.

Os principais picos de difração do amido, comumente observados por difração de raios X, estão associados à sua estrutura semicristalina, composta por regiões cristalinas e amorfas. Esses picos variam dependendo do tipo de amido (A, B ou C), mas geralmente aparecem em torno de 15°, 17°, 18° e 23° no padrão tipo A, que é típico de amidos de cereais, enquanto os amidos tipo B, comuns em tubérculos, apresentam picos mais intensos em 5,6°, 17° e 22°. Já o tipo C, encontrado em leguminosas, combina características dos padrões A e B, como mostrado na Figura 34. Esses picos refletem a organização molecular das cadeias de amilose e amilopectina nas lamelas semicristalinas, sendo influenciados pela fonte do amido, o tratamento térmico, a umidade e a presença de outros compostos, como plastificantes ou agentes reticulantes (GARCIA, 2015; TEIXEIRA, 2016).

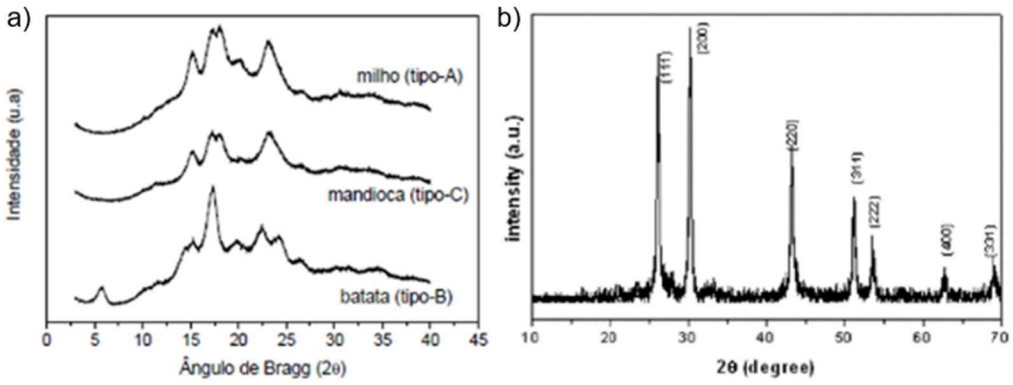


Figura 34: Espectros de DRX típicos para a) amido e b) PBS.

Fonte: adaptado de GARCIA, 2015; TEIXEIRA, 2016.

Nos difratogramas das blendas, a sobreposição dos picos do PBS e do amido demonstra a coexistência das fases cristalinas de ambos os componentes, indicando que o amido foi incorporado à matriz polimérica sem comprometer a estrutura cristalina do PBS. Contudo, as intensidades relativas dos picos podem variar entre as amostras A1, A2 e A3, sugerindo diferentes proporções de PBS e amido ou alterações na interação entre os dois materiais.

Os valores de cristalinidade, foram estimados com base no método de quantificação que considera a razão entre áreas cristalina e amorfa, Equação (8). Além disso, pode haver interferência de ruídos ou sobreposição de picos, levando a subestimação da cristalinidade. Os valores encontrados, foram detalhados na Tabela 13.

$$X_C\ (\%) = \frac{\text{área cristalina}}{\text{área total}} \times 100 \qquad (8)$$

Tabela 13: Valores de cristalinidade obtidos para as amostras de canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido). Valores calculados a partir de espectros de DRX.

Amostra	Fração cristalina - X_c (%)
A1	16,55
A2	14,72
A3	15,44

A amostra A1 apresenta o maior valor de fração cristalina (16,55%), indicando uma maior proporção de regiões organizadas na estrutura. Isso pode indicar uma maior predominância de PBS cristalino ou uma menor interferência do amido na organização cristalina do PBS. A amostra A2 exibe o menor valor de cristalinidade (14,72%), sugerindo que a incorporação de amido nesta composição impactou mais significativamente as regiões cristalinas. Esse comportamento pode ser explicado por uma maior dispersão do amido nas regiões amorfas ou por interações específicas que prejudicam a organização cristalina do PBS. A amostra A3 apresenta um valor intermediário de cristalinidade (15,44%), indicando que sua estrutura cristalina é intermediária entre as amostras A1 e A2.

Entende-se que, por meio desta técnica, obtêm-se a cristalinidade com base na difração de raios X nas regiões cristalinas do material. Esta técnica, apesar de fornecer informações diretas sobre a estrutura cristalina, não detecta as fases amorfas de maneira tão eficiente, portanto, cristalinidades mais baixas podem ser obtidas porque algumas regiões cristalinas são pequenas ou desordenadas e não geram picos claros no espectro. Além disso, pode haver interferência de ruídos ou sobreposição de picos, levando a subestimação da cristalinidade.

5.4. Análise de cristalinidade por calorimetria exploratória diferencial – DSC.

Os valores de cristalinidade foram obtidos por meio da Equação 1, considerando a fração de polímero cristalino, F_{CM} = 0,5 e a entalpia padrão do PBS, ΔH_0^{PBS}= 110 J/g. As entalpias de fusão, $\Delta H_f^{Polímero}$, foram calculadas para cada amostra e representam as áreas dos picos destacados na Figura 35.

$$FC\ (\%) = \frac{\Delta H_f^{Polímero}}{\Delta H_0^{Polímero} \times\ F_{CM}} \times 100$$

Equação 1: Fórmula para o cálculo da cristalinidade de polímeros por DSC.

Entende-se que, esta técnica mede a cristalinidade de forma indireta, com

base no calor liberado durante a fusão das regiões cristalinas. Isso inclui, em certa medida, regiões menos perfeitas (parcialmente cristalinas), pois essas ainda liberam calor ao fundir. Geralmente, os valores de DSC são mais altos porque a técnica é mais sensível às imperfeições e pode considerar regiões que o DRX não detecta. Os resultados obtidos foram discriminados na Tabela 14.

Tabela 14: Valores de cristalinidade obtidos para as amostras de canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido), calculados a partir de DSC.

Amostra	Temperatura (ºC)	Fração cristalina - X_c (%)
A1	112,33	89,94
A2	111,48	50,65
A3	112,92	57,95
Amido	75,33	1,77
PBS	115	80,96

O PBS é conhecido por ter alta cristalinidade, com valores na faixa de 50-90% dependendo das condições de processamento e presença de outros materiais. O amido, por outro lado, é menos cristalino. Em blends de PBS e amido, a cristalinidade global é reduzida porque a fase amorfa do amido interfere no empacotamento cristalino do PBS, e a cristalinidade do PBS pode ser afetada por interações com o amido, diminuindo sua capacidade de cristalização perfeita.

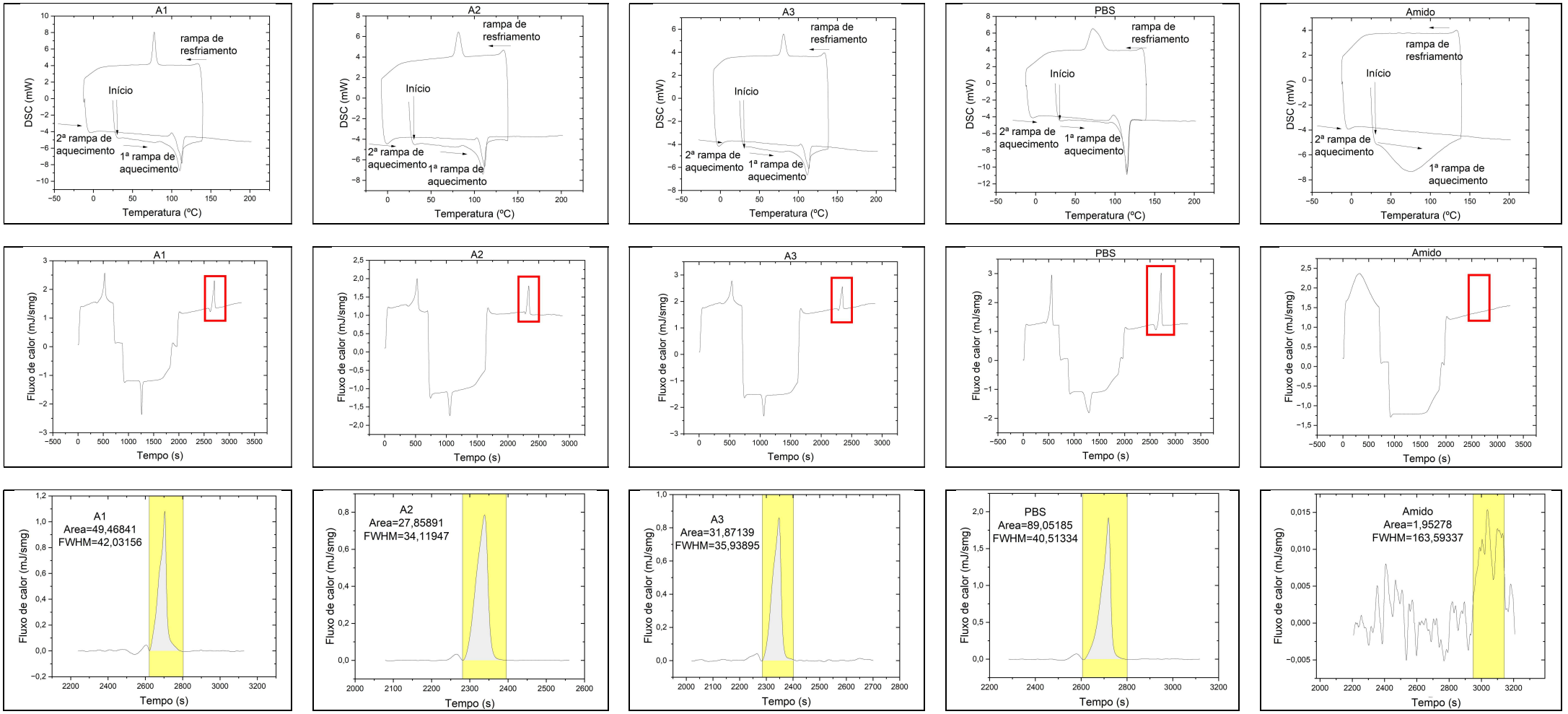


Figura 35:Gráficos obtidos pela análise de DSC dos canudos biodegradáveis estudados (blendas de PBS-Amido).

5.5. Análise de intumescimento.

Os resultados para os cálculos de intumescimento nas amostras estudadas são apresentados na Tabela 15. Para as amostras investigadas, foi observado um caráter pouco solúvel em água, na faixa de 25 a 30 %. Os grupos de hidroxilas presentes no amido, observados no espectro de FTIR, são aptos a realizar interações de hidrogênio com a água. Contudo a hidrofilicidade é reduzida se comparado ao amido puro e maior que o PBS. Essa propriedade é influenciada pela composição da blenda.

Tabela 15: Resultados das análises dimensionais de massa, para o teste de intumescimento ASTM D570-98, realizadas para as amostras A1, A2 e A3.

PARÂMETROS		AMOSTRAS		
		A1	A2	A3
		MÉDIA	MÉDIA	MÉDIA
Dimensões (mm)	Comprimento	24,73 ± 0,18	25,06 ± 0,28	24,43 ± 0,31
	Espessura da parede	0,41 ± 0,02	0,36 ± 0,02	0,36 ± 0,03
	Diâmetro interno	5,02 ± 0,16	5,11 ± 0,24	4,97 ± 0,09
	Diâmetro externo	5,64 ± 0,22	5,46 ± 0,28	5,43 ± 0,08
Massa do canudo (g)		0,2181 ± 0,0004	0,1985 ± 0.0041	0,1943 ± 0,0089
Massa condicionado (g)		0,2019 ± 0,0005	0,1829 ± 0,0036	0,1844 ± 0,0085
Massa úmido		0,2294 ± 0,0002	0,2064 ± 0.0055	0,2089 ± 0,0117
Massa recondicionado (g)		0,1729 ± 0,00006	0,1584 ± 0,0029	0,1572 ± 0,0074
Intumescimento (%)		13,59 ± 0,19	12,79 ± 0.78	13,22 ± 1,59
Matéria Perdida (%)		14,39 ± 0,21	13,43 ± 0,11	14,78 ± 0,09
Intumescimento corrigido (%)		27,98 ± 0,04	26,23 ± 0.89	28,00 ± 1.52

As amostras apresentaram diâmetros internos e externos com variações, o que pode indicar diferenças no processamento ou formulação. A amostra A1

apresenta o maior diâmetro interno (5,02 mm) e externo (5,64 mm). A amostra A3 apresenta os menores valores de diâmetro interno (4,97 mm) e externo (5,43 mm). A espessura é semelhante entre A2 e A3 (0,36 mm) e levemente maior que a de A1 (0,41).

A massa úmida segue a mesma tendência da massa inicial, indicando boa uniformidade na absorção de umidade entre as amostras. Os valores obtidos foram: A1 com (0,2294 ± 0,0002) g, A2 com (0,2064 ± 0,0055) g e A3 com (0,2089 ± 0,0117) g. Esses resultados indicam pequenas variações na capacidade de absorção de umidade, com A1 apresentando a maior massa úmida, enquanto A2 e A3 possuem valores similares.

A maior capacidade de intumescimento corrigido foi observada na amostra A3 (28,00%), seguida de A1 (27,98%) e A2 (26,23%). Esses resultados indicam que a composição da A3 pode conferir maior capacidade de expansão, devido à maior absorção de umidade.

5.6. Teste de biodegradabilidade.

Como primeira etapa, foram realizadas análises de sólidos suspensos totais – SST, seguindo o protocolo *Standard Methods* 2540 D, para fins de dimensionamento do sistema de biodegradação, para a amostra de inóculo (lodo aeróbico + solo + água de fonte). Os resultados, incluindo o demonstrativo das várias pesagens de filtros sozinhos e filtros com amostras (até peso constante) conforme recomendado pela metodologia oficial OECD 301-B, foram organizados na Tabela 16.

Tabela 16: Resultados obtidos para as análises de SST para a amostra de inóculo (lodo aeróbico + solo + água de fonte), para dimensionamento do teste de biodegradabilidade.

Amostra de inóculo (lodo aeróbico + solo + água de fonte)	**Pesagens dos filtros (g)**			**Pesagens dos filtros + amostras (g)**					**SST (mg/L) para 10 mL de amostra**
	1	2	3	1	2	3	4	5	
Replicata 1	0,879	0,878	0,878	1,064	1,063	1,061	1,059	1,06	18140
Replicata 2	1,306	1,306	1,305	1,494	1,492	1,493	1,49	1,49	18490
Replicata 3	0,872	0,872	0,872	1,052	1,052	1,052	1,05	1,049	17690

O sistema montado no laboratório, para o experimento de biodegradabilidade das três amostras de canudos (blendas de PBS/amido) e para os três controles de qualidade (controle negativo, controle positivo e controle inibitório), com todas as amostras testadas em duplicata, e com duração de 28 dias, pode ser visualizado na Figura 36.



Figura 36: Teste de biodegradação realizado em blendas de PBS/amido, usando a metodologia OECD 301-B: o sistema montado.

Quanto aos parâmetros de controle, monitorados antes e após o teste em cada um dos reatores, citam-se: carbono orgânico dissolvido - COD, demanda química de oxigênio - DQO e a massa em gramas dos canudos. Além destes parâmetros, foi monitorado a quantidade de dióxido de carbono evoluído, periodicamente, a cada cerca de 3 dias até a finalização dos 28 dias do teste.

5.6.1. Monitoramento dos reatores: carbono orgânico dissolvido (COD).

Os valores de Carbono orgânico dissolvido - COD foram monitorados para fins de cálculo final das taxas de biodegradação e foram obtidos para a fração líquida dos reatores, coletadas no início e no fim do teste, calculados a partir da regressão linear proveniente dos dados da curva de calibração obtida de padrões de hidrogenoftalato de potássio, $C_8H_5KO_4$, Tabela 17, Figura 37.

Tabela 17: Curva de calibração, contendo padrões de hidrogenoftalato de potássio, para análise de COD.

Quantidade de C (mg/L)	Área
0,5	2,96
1	7,40
5	32,26
10	68,52
25	169,60
50	347,10
100	700,00
0,5	2,96

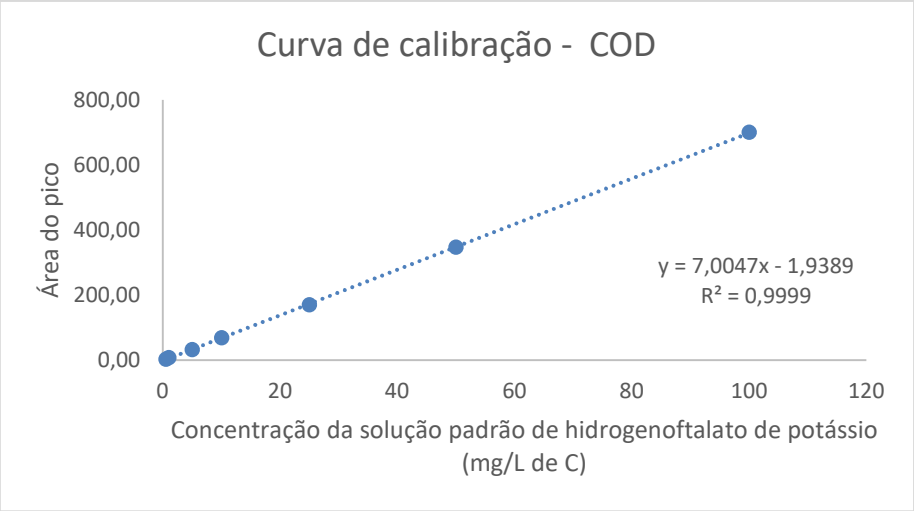


Figura 37: Curva de calibração, contendo padrões de hidrogenoftalato de potássio, para análise de COD.

Os valores de COD calculados para as amostras, coletadas no primeiro dia do teste – INÍCIO, e coletadas no último dia do teste – FINAIS, estão organizados na Tabela 18.

Tabela 18: Resultados obtidos para as análises de Carbono Orgânico Dissolvido para os reatores e inóculo do teste de biodegradação.

AMOSTRAS (INICIAIS)	COD mg/L	AMOSTRAS (FINAIS)	COD mg/L
A1-1 INICIAL	47,36	A1-1 FINAL	14,74
A1-2 INICIAL	48,27	A1-2 FINAL	1,16
A2-1 INICIAL	30,69	A2-1 FINAL	107,88
A2-2 INICIAL	108,29	A2-2 FINAL	<1,00
A3-1 INICIAL	65,33	A3-1 FINAL	<1,00
A3-2 INICIAL	38,64	A3-2 FINAL	1,04
CI-1 INICIAL	716,50	CI-1 FINAL	<1,00
CI-2 INICIAL	790,00	CI-2 FINAL	2,53
CN-1 INICIAL	35,24	CN-1 FINAL	20,59
CN-2 INICIAL	16,39	CN-2 FINAL	24,42
CP-1 INICIAL	564,00	CP-1 FINAL	57,40
CP-2 INICIAL	505,50	CP-2 FINAL	<1,00

Observam-se valores baixos, o que se deve, principalmente, ao fato de que as amostras foram filtradas em filtro seringa de 0,45 µm previamente às análises, como método preventivo para evitar o entupimento do sistema analítico utilizado.

5.6.2. Monitoramento dos reatores: Demanda Química de Oxigênio – DQO.

Os valores de demanda química de oxigênio - DQO foram monitorados para fins de cálculo das taxas de biodegradação de uma maneira indireta, alternativa e/ou complementar à metodologia original OECD 301-B. Seguiu-se o protocolo APHA 5220 C. Os resultados obtidos foram calculados por meio de regressão linear, a partir da curva de calibração montada, Figura 38.

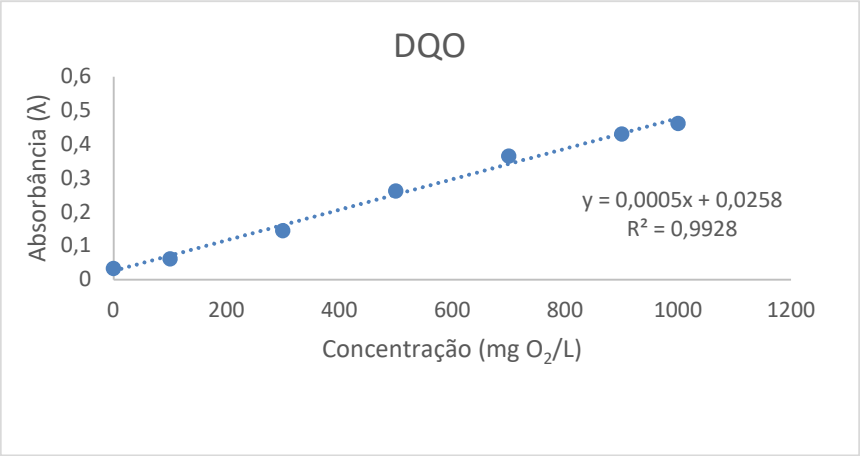


Figura 38: Curva de calibração obtida por meio dos padrões de Hidrogenoftalato de Potássio (KHP) para o ensaio de DQO.

.

Os resultados obtidos para a DQO foram convertidos em valores de concentração de carbono total, seguido do cálculo indireto da biodegradação, em cada um dos reatores, no início e no fim do teste de biodegradação, Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados calculados para concentração de carbono total via DQO (mg/L) e de biodegradação indireta das alíquotas retiradas dos reatores antes e após o teste OECD 301-B.

REATOR	INICIAL	FINAL	BIODEGRADAÇÃO (%)
A1-1	116,6917	275,3383	-135,9536
A1-2	153,5338	258,7970	-68,5602
A2-1	270,8271	257,2932	4,9972
A2-2	339,2481	215,1880	36,5691
A3-1	194,8872	235,4887	-20,8333
A3-2	158,0451	218,1955	-38,0590
CI-1	325,7143	29,4737	90,9511
CI-2	343,7594	339,2481	1,3123
CP-1	337,7444	282,8571	16,2511
CP-2	346,0150	324,2105	6,3016
CN-1	226,4662	116,6917	48,4728
CN-2	167,0677	115,9398	30,6031

5.6.4. Monitoramento dos reatores: Evolução de CO_2.

Para quantificação da evolução de dióxido de carbono gerado nos reatores por meio do metabolismo aeróbico dos micro-organismos, os *traps* coletores deste gás (contendo hidróxido de bário), foram titulados periodicamente com solução de HCl padronizada, e os resultados estão organizados na Tabela 20, Tabela 21 e Tabela 22.

Tabela 20 - Volumes de HCl gastos nas titulações (mL) dos reatores para o teste OECD 301-B.

Reator	05/01/2024	08/01/2024	11/01/2024	15/01/2024	18/01/2024	21/01/2024	25/01/2024	29/01/2024	02/02/2024	07/02/2024	10/02/2024	10/02/2024	TOTAL
	1	4	7	11	14	17	21	25	29	34	37	37	
CN-1	8,50	8,50	8,50	1,00	2,00	1,50	0,50	6,40	0,10	9,40	2,20	10,00	58,60
CN-2	8,50	5,00	8,50	6,00	6,50	10,00	9,90	9,80	9,10	9,00	10,60	10,00	102,90
CP-1	8,50	9,00	8,50	4,00	7,50	6,50	9,90	9,70	9,80	8,60	10,00	10,00	102,00
CP-2	8,50	9,00	9,00	1,00	7,50	6,00	9,90	9,90	9,60	9,00	10,40	10,00	99,80
CI-1	8,50	1,00	2,00	0,50	3,00	2,50	0,40	7,40	0,20	9,00	0,60	9,60	44,70
CI-2	8,50	9,50	2,00	1,50	5,50	10,00	9,40	9,90	9,80	9,60	10,40	10,00	96,10
A1-1	8,50	7,50	2,00	5,00	8,00	9,50	9,70	9,80	9,80	9,00	10,20	10,00	99,00
A1-2	8,50	8,50	9,00	6,50	8,00	10,00	9,90	9,70	9,90	9,00	10,40	10,00	109,40
A2-1	8,50	0,60	1,50	1,00	2,50	6,00	0,40	3,80	1,80	6,60	10,20	10,00	52,90
A2-2	8,50	0,50	1,00	1,00	1,50	3,00	0,30	0,20	0,10	5,00	8,40	4,80	34,30
A3-1	8,50	9,00	1,50	1,00	1,00	4,50	0,30	3,90	0,10	8,80	4,20	10,00	52,80
A3-2	8,50	9,00	8,50	5,50	7,50	10,00	9,20	9,80	9,20	8,60	0,80	10,00	96,60

Tabela 21: CO_2 evoluído dos reatores (mg) para o teste OECD 301-B.

[FÓRMULA: (0,025*44/2)*(8,5-volume de HCl gasto)]

Reator	05/01/2024	08/01/2024	11/01/2024	15/01/2024	18/01/2024	21/01/2024	25/01/2024	29/01/2024	02/02/2024	07/02/2024	10/02/2024	10/02/2024	TOTAL
	1	4	7	11	14	17	21	25	29	34	37	37	
CN-1	0,00	0,00	0,00	4,13	3,58	3,85	4,40	1,16	4,62	-0,50	3,47	-0,83	23,87
CN-2	0,00	1,93	0,00	1,38	1,10	-0,83	-0,77	-0,72	-0,33	-0,28	-1,16	-0,83	-0,50
CP-1	0,00	-0,28	0,00	2,48	0,55	1,10	-0,77	-0,66	-0,72	-0,05	-0,83	-0,83	0,00
CP-2	0,00	-0,28	-0,28	4,13	0,55	1,38	-0,77	-0,77	-0,61	-0,28	-1,05	-0,83	1,21
CI-1	0,00	4,13	3,58	4,40	3,03	3,30	4,46	0,61	4,57	-0,28	4,35	-0,61	31,52
CI-2	0,00	-0,55	3,58	3,85	1,65	-0,83	-0,50	-0,77	-0,72	-0,61	-1,05	-0,83	3,25
A1-1	0,00	0,55	3,58	1,93	0,28	-0,55	-0,66	-0,72	-0,72	-0,28	-0,94	-0,83	1,65
A1-2	0,00	0,00	-0,28	1,10	0,28	-0,83	-0,77	-0,66	-0,77	-0,28	-1,05	-0,83	-4,07
A2-1	0,00	4,35	3,85	4,13	3,30	1,38	4,46	2,59	3,69	1,05	-0,94	-0,83	27,01
A2-2	0,00	4,40	4,13	4,13	3,85	3,03	4,51	4,57	4,62	1,93	0,05	2,04	37,24
A3-1	0,00	-0,28	3,85	4,13	4,13	2,20	4,51	2,53	4,62	-0,17	2,37	-0,83	27,06
A3-2	0,00	-0,28	0,00	1,65	0,55	-0,83	-0,39	-0,72	-0,39	-0,05	4,24	-0,83	2,97

Tabela 22 - Valores acumulados de CO_2 evoluído dos reatores (mg) para o teste OECD 301-B.

[FÓRMULA: (CO2 produzido + CO_2 produzido no dia anterior acumulado)]

Reator	05/01/2024	08/01/2024	11/01/2024	15/01/2024	18/01/2024	21/01/2024	25/01/2024	29/01/2024	02/02/2024	07/02/2024	10/02/2024	10/02/2024
	1	4	7	11	14	17	21	25	29	34	37	37
CN-1	0,00	0,00	0,00	4,13	7,70	11,55	15,95	17,11	21,73	21,23	24,70	23,87
CN-2	0,00	1,93	1,93	3,30	4,40	3,58	2,81	2,09	1,76	1,49	0,33	-0,50
CP-1	0,00	-0,28	-0,28	2,20	2,75	3,85	3,08	2,42	1,71	1,65	0,83	0,00
CP-2	0,00	-0,28	-0,55	3,58	4,13	5,50	4,73	3,96	3,36	3,08	2,04	1,21
CI-1	0,00	4,13	7,70	12,10	15,13	18,43	22,88	23,49	28,05	27,78	32,12	31,52
CI-2	0,00	-0,55	3,03	6,88	8,53	7,70	7,21	6,44	5,72	5,12	4,07	3,25
A1-1	0,00	0,55	4,13	6,05	6,33	5,78	5,12	4,40	3,69	3,41	2,48	1,65
A1-2	0,00	0,00	-0,28	0,83	1,10	0,28	-0,50	-1,16	-1,93	-2,20	-3,25	-4,07
A2-1	0,00	4,35	8,20	12,32	15,62	17,00	21,45	24,04	27,72	28,77	27,83	27,01
A2-2	0,00	4,40	8,53	12,65	16,50	19,53	24,04	28,60	33,22	35,15	35,20	37,24
A3-1	0,00	-0,28	3,58	7,70	11,83	14,03	18,54	21,07	25,69	25,52	27,89	27,06
A3-2	0,00	-0,28	-0,28	1,38	1,93	1,10	0,72	0,00	-0,39	-0,44	3,80	2,97

5.6.5. Taxas de biodegradação obtidas por meio de duas abordagens de cálculo: uma considerando as perdas de massa, e outra considerando a evolução de CO_2.

Em uma primeira abordagem, calculou-se as taxas de biodegradação considerando-se o valor das pesagens das amostras, antes e após o teste de biodegradação, por meio de uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo ATX 224, com carga máxima de 220 g, e os valores encontrados foram corrigidos pelos resultados obtidos no teste de intumescimento, Tabela 23. Por meio destes valores corrigidos, calculou-se a porcentagem de biodegradação, Figura 39.

Tabela 23 - Cálculo das perdas de massa e correção das pesagens a partir do intumescimento.

Amostra	Pesagem inicial (g)	Intumescimento (%)	Pesagem inicial - Corrigida pelo intumescimento (g)	Pesagem final (g)	Biodegradação (%)
A1-1	1,89	13,59	2,14	1,26	41,16
A1-2	1,76	13,59	2,00	1,36	31,90
A2-1	1,72	12,80	1,94	1,34	31,22
A2-2	1,58	12,80	1,78	1,24	30,61
A3-1	1,66	13,25	1,88	1,23	34,61
A3-2	1,59	13,25	1,80	1,17	34,77
CI-1	1,58	12,80	1,78	1,25	29,84
CI-2	1,46	12,80	1,64	1,04	36,99

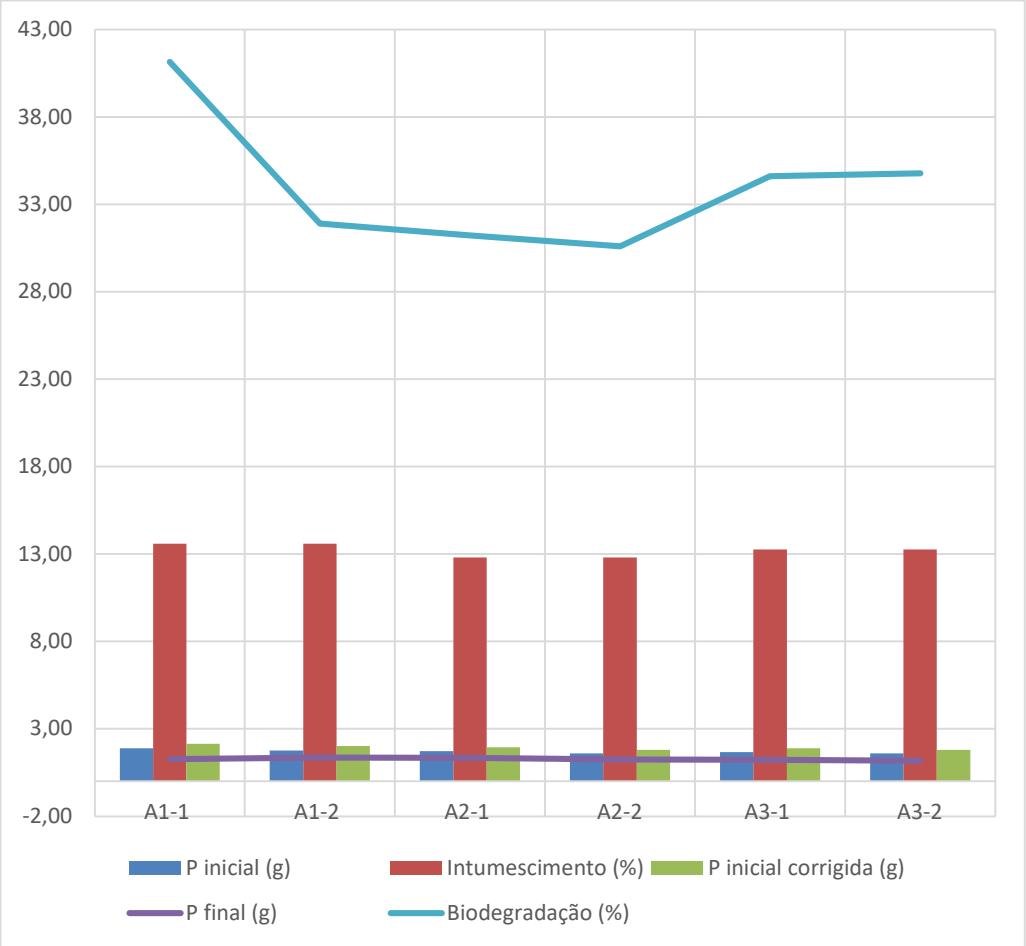


Figura 39: Taxas de biodegradação obtidas das perdas de massa das blendas de PBS estudadas.

Em uma segunda abordagem, calculou-se as taxas de biodegradação considerando-se a evolução de dióxido de carbono dos retores no decorrer do tempo do teste, em conformidade com o protocolo OECD 301-B, Tabela 24 e Figura 40.

Tabela 24 - Cálculo da taxa de biodegradação a partir dos valores evoluídos de CO_2 para as blendas de PBS-amido no teste OECD 301-B.

Biodegradação (%) ACUMULADO. FÓRMULA: [mg CO_2 produzido/(mg TOC adicionado no teste * 3,67) *100]													
Reator	**05/01/2024**	**08/01/2024**	**11/01/2024**	**15/01/2024**	**18/01/2024**	**21/01/2024**	**25/01/2024**	**29/01/2024**	**02/02/2024**	**07/02/2024**	**10/02/2024**	**10/02/2024**	**TOC adicionado (mg)**
	1	**4**	**7**	**11**	**14**	**17**	**21**	**25**	**29**	**34**	**37**	**37**	
CN-1	0,00	0,00	0,00	5,32	9,92	14,88	20,55	22,04	28,00	27,36	31,82	30,76	21,14
CN-2	0,00	0,52	0,52	0,90	1,20	0,97	0,76	0,57	0,48	0,40	0,09	-0,13	100,24
CP-1	0,00	-0,04	-0,04	0,30	0,37	0,52	0,41	0,33	0,23	0,22	0,11	0,00	202,65
CP-2	0,00	-0,04	-0,07	0,47	0,54	0,72	0,62	0,52	0,44	0,40	0,27	0,16	207,61
CI-1	0,00	0,58	1,07	1,69	2,11	2,57	3,19	3,27	3,91	3,87	4,48	4,39	195,43
CI-2	0,00	-0,07	0,40	0,91	1,13	1,02	0,95	0,85	0,76	0,68	0,54	0,43	206,26
A1-1	0,00	0,21	1,61	2,35	2,46	2,25	1,99	1,71	1,43	1,33	0,96	0,64	70,02
A1-2	0,00	0,00	-0,08	0,24	0,33	0,08	-0,15	-0,34	-0,57	-0,65	-0,96	-1,20	92,12
A2-1	0,00	0,73	1,37	2,07	2,62	2,85	3,60	4,03	4,65	4,82	4,67	4,53	162,50
A2-2	0,00	0,59	1,14	1,69	2,21	2,61	3,22	3,83	4,45	4,70	4,71	4,98	203,55
A3-1	0,00	-0,06	0,83	1,79	2,76	3,27	4,32	4,91	5,99	5,95	6,50	6,31	116,93
A3-2	0,00	-0,08	-0,08	0,40	0,55	0,32	0,21	0,00	-0,11	-0,13	1,09	0,85	94,83

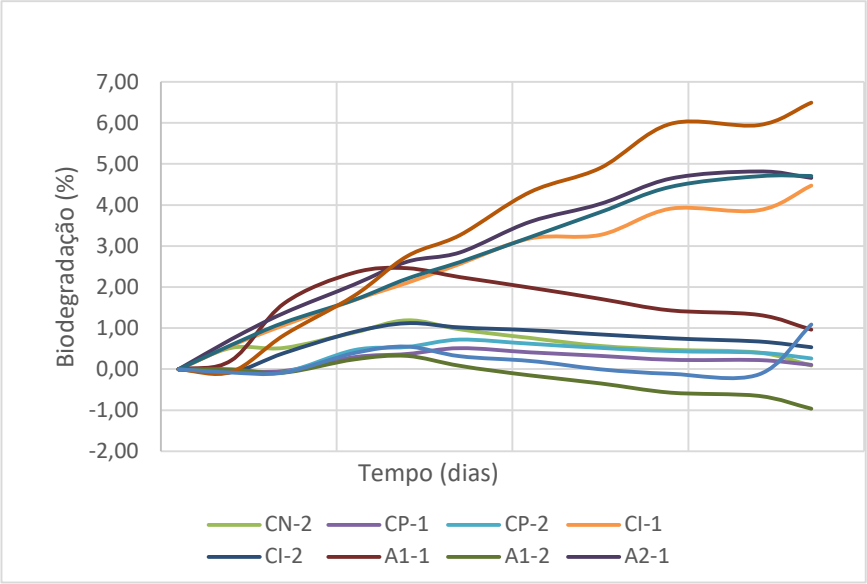


Figura 40: Taxas de biodegradação obtidas da evolução de CO_2 para o teste OECD 301-B, para as blendas de PBS estudadas.

Notam-se valores muito baixos de biodegradação obtidos por meio do cálculo que considera o CO_2 evoluído do sistema, incluindo alguns valores negativos, o que foi associado a uma possível contaminação acidental do sistema com ar atmosférico nos primeiros dias do teste, devido à uma possível saturação da solução de hidróxido de bário, utilizada para lavagem do ar de entrada e remoção de CO_2.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir das análises foi possível perceber que as amostras escolhidas são muito semelhantes em termos de composição química nestas condições experimentais, incluindo a porcentagem de amido, para todas, em torno de 50%, presença de PBS e glicerol, por meio dos grupos funcionais identificados por espectrometria de infravermelho.

Estes resultados, preliminares, mostram níveis promissores de biodegradação, de aproximadamente 40% (obtidos a partir das diferenças entre pesagens), e valores não muito consistentes com estes, de aproximadamente 6%, obtidos a partir do teste OECD 301-B, indicando a necessidade de investigar melhor as causas e repetir o teste com importantes modificações.

Houve algumas ocorrências importantes no decorrer do teste de biodegradação, que provavelmente explicam os baixos valores obtidos de biodegradação, sobretudo com alguns valores de biodegradação negativos, provavelmente devido aos valores altos obtidos para os controles negativos, e que devem ser consideradas em trabalhos futuros, tais como:

- Erros na titulação com o hidróxido de bário, devido à formação de solução turva, o que dificulta a visualização do ponto de viragem. Em caso de titulação volumétrica com indicador, sugere-se a substituição por hidróxido de sódio.
- Erros decorrentes de análise de COD no analisador de carbono, ao invés de COT (carbono orgânico total). COT seria mais interessante, a fim de não se excluir a fração particulada da amostra, que pode se encontrar em suspenção nos reatores.

- Erros de determinação inicial do CO_2 evoluído, com valores superestimados em decorrência de contaminação acidental do sistema com ar atmosférico, em função da não percepção de saturação do frasco de lavagem do ar de entrada nos reatores. Sugere-se a verificação periódica desta solução de lavagem com fenolftaleína.
- Erros decorrentes da falta de homogeneidade da suspensão. Sugere-se a manutenção de agitadores, magnéticos ou mecânicos (neste caso atentar-se para evitar grandes forças cisalhantes), para agitação contínua durante os 28 dias do teste, em cada um dos reatores.
- Erros decorrentes da variação da quantidade de O_2 alimentado nos reatores, em função de variações na rede elétrica ou pausas do compressor de ar. Sugere-se a instalação de fluxômetros para controle da vazão de CO_2 em cada um dos reatores, para, inclusive, manter o fluxo igual para todos.

Os resultados sugerem que, com adaptações, particularmente aumentando a área de superfície da amostra de uma forma padronizada, essa metodologia pode ser adequada para avaliar a biodegradabilidade de polímeros para fins de certificação de produtos.

Esta pesquisa foi fundamental para implementar a metodologia OECD 301-B adaptada no laboratório, contribuindo para o entendimento dos processos de degradação em materiais poliméricos. Os resultados obtidos, apesar de preliminares, são cruciais para a evolução de práticas sustentáveis e para o desenvolvimento de produtos que possam ser mais facilmente integrados a um ciclo ambientalmente responsável. Uma compreensão aprimorada desses processos de degradação possibilita avanços na criação de polímeros que atendam aos critérios de biodegradabilidade, ajudando a mitigar o impacto ambiental do descarte de plásticos.

7. REFERÊNCIAS

ALVES, A. C. L. **Blendas de amido e quitosana plastificadas com solventes eutéticos profundos**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2023.

AMOBONYE, A. ET. AL. Plastic biodegradation: Frontline microbes and their enzymes. **Science of The Total Environment**, v. 759, p. 143536, 10 mar. 2021.

ARAÚJO, B. A. AT AL. A aplicação de polímeros biodegradáveis como uma alternativa sustentável. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 9, p. e49010918248, 31 jul. 2021.

ASTM. **Test No. D 570 – 98. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics.** New York: Cambridge University Press, 1999.

AZEVEDO, L. C. ET AL. Propriedades do amido e suas aplicações em biopolímeros. **Cadernos de Prospecção**, v. 11, p. 351, 30 jun. 2018.

BAJT, O. From plastics to microplastics and organisms. **FEBS Open Bio**, v. 11, n. 4, p. 954–966, 1 abr. 2021.

BARDAJÍ, D. K. R. **Isolamento de bactérias com potencial para biodegradação de plásticos**. Ribeirão Preto: Universidade de São Paulo, 2018.

BASTIOLI, C. **Handbook of biodegradable polymers**. [s.l.] Rapra Technology, 2005.

BAUCHMÜLLER, V. ET AL. **Products for which biodegradation makes sense**. , 25 maio 2021. Disponível em: <www.renewable-carbon.eu/publications>

CÁCERES, C. A.; CARNEVAROLO, S. V. Cisão de Cadeia na Degradação Termo-Mecânica do Poliestireno sob Múltiplas Extrusões. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 348–352, 2008.

CARNEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 3. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2010.

CASTELLÕES, F. R. L. **Estudo das condições de processamento e caracterização da matéria-prima para a produção de um biocompósito de matriz de poli(succinato de butileno) com reforço de celulose branqueada**. [s.l.] CEFET, 2016.

CAVALCANTE, F. G. ET AL. Grupos Funcionais do Solo: Papel das Comunidades Microbianas Especializadas na Ciclagem de Nutrientes e Sensores de Distúrbios Ambientais. **Cuadernos de Educación y Desarrollo**, v. 15, n. 9, p. 8676–8698, set. 2023.

CHINAGLIA, S. ET AL. Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level. **Polymer Degradation and Stability**, v. 147, p. 237–244, 1 jan. 2018.

CORRADINI, E. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho**. São Carlos: USP, 2004.

DE SOUSA, F. D. B. **An overview on microplastics in lakes**. Ouro Preto - MG: 16th Brazilian Polymer Conference (16° CBPOL), 24 out. 2021.

DINIZ, C. S. **Modificação química de amido termoplástico por extrusão reativa**. BELO HORIZONTE: CEFET, 2021.

DRZYZGA, O.; PRIETO, A. Plastic waste management, a matter for the 'community'. **Microbial Biotechnology**, v. 12, n. 1, p. 66–68, 1 jan. 2019.

FAN, Z. ET AL. Thermomechanical Degradation of Polypropylene – Polystyrene Blends During Extrusion-Based Melt Blending – A First Survey of Shear-Induced Molecular Architecture Changes. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 223, n. 22, 1 nov. 2022.

FIANDRA, E. F. AT AL. Designing biodegradable alternatives to commodity polymers. **Chemical Society Reviews**, v. 52, n. 23, p. 8085–8105, 27 out. 2023.

FLEMMING, H. Relevance of biofilms for the biodeterioration of surfaces of polymeric materials. **Polymer Degradafion and Stability**, v. 59, p. 309–312, 1998.

FRIEDRICHSEN, J. S. A. ET AL. O uso de amido como proposta para embalagens biodegradáveis – Uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 14, p. e282111436449, 27 out. 2022.

FU, YE. AT AL. Biodegradation Behavior of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT), Poly(Lactic Acid) (PLA), and Their Blend in Freshwater with Sediment. **Molecules**, v. 25, n. 17, 1 set. 2020.

GARCIA, O. P. ET AL. Use of lead (II) sulfide nanoparticles as stabilizer for PMMA exposed to gamma irradiation. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 365–372, 1 mar. 2015.

GUNAWARDENE, O. H. P. ET AL. Compatibilization of starch/synthetic biodegradable polymer blends for packaging applications: A review. **Journal of Composites Science**, v. 5, n. 11, 1 nov. 2021.

HISIA, L. A. **Desenvolvimento de biocompósitos de poli(e-caprolactona) reforçados com fibras de celulose de eucalipto**. [s.l: s.n.].

JARIYASAKOOLROJ, P.; CHIRACHANCHAI, S. In Situ Chemical Modification of Thermoplastic Starch with Poly(L-lactide) and Poly(butylene succinate) for an Effectively Miscible Ternary Blend. **Polymers**, v. 14, n. 4, 1 fev. 2022.

KASHFIPOUR, M. A. ET AL. A review on the role of interface in mechanical, thermal, and electrical properties of polymer composites. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 1, n. 3, p. 415–439, 1 set. 2018.

LEE, G. H. ET AL. Biotechnological Plastic Degradation and Valorization Using Systems Metabolic Engineering. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 20, 1 out. 2023.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 27, n. 3, p. 579–588, 2007.

LIMA, L. M. R. et al. **Influência da atmosfera na degradação térmica oxidativa de graxas lubrificantes à base de cálcio**. COBEQ. **Anais**...Florianópolis -SC: 19 out. 2014.

MAARTEN, V. D. Z. ET AL. The effect of biodegradable polymer blending on the disintegration rate of PHBV, PBS and PLA in soil. **Polymer Testing**, v. 140, 1 nov. 2024.

MALAFATTI, J. O. D. ET AL. Propriedades mecânicas de filmes de amido termoplástico na presença de ureia. **A Geração de Novos Conhecimentos na Química 2 Capítulo 22 237**, 1 jun. 2021.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. [s.l.] Oxford University Press, 1999.

MARTINS, C. H. **Desenvolvimento e caracterização de blendas baseadas em amido termoplástico/modificado e poli(butileno succinato)**. Belo Horizonte: CEFET-MG, 2020.

MATUSINHO, I. A. S. **Influência do tipo de amido e reticulação nas propriedades de blendas biodegradáveis contendo poli (butileno-adipato-co-tereftalato)**. Belo Horizonte: CEFET-MG, 2023.

MENEGOTTO, M. ET AL. **Biodegradação de poli(ácido lático) em tempos inferiores aos convencionais pela ação de fungos basideomicetos**. 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. **Anais**...Bento Gonçalves: 25 abr. 2014.

MOHAN, S. K.; SRIVASTAVA, T. microbial-deterioration-and-degradation-of-polymeric-materials. **J Biochem Tech**, v. 2(4), n. ISSN: 0974-2328, p. 210–215, 2010.

MOHAN, S. K.; SRIVASTAVA, T. Microbial deterioration and degradation of polymeric materials. **J Biochem Tech**, 2011.

MOSHOOD, T. D. et al. Biodegradable plastic applications towards sustainability: A recent innovations in the green product. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 6, n. 100404, 1 fev. 2022.

MÜLLER, C. M. O. ET AL. Characterization of Thermoplastic Starch/Poly(Lactic Acid) Blends Obtained by Extrusion and Thermopressing. **Article J. Braz. Chem. Soc**, v. 23, n. 3, p. 426–434, 2012.

NEVES, A. A.; PIRES, C. F. **Biodegradação de materiais poliméricos por fungos filamentosos**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2011.

OECD. **Test No. 301B: Ready Biodegradability: Modified Sturm Test**. : 301.Paris, 17 jul. 1992.

PEREIRA, E. C. L. **Compatibilização de misturas constituídas de polímeros**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

PIERUCCI, A. P. T. ET AL. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polimeros**, v. 22, n. 5, p. 486–490, 2012.

RESHMY, R. ET AL. Microbial valorization of lignin: Prospects and challenges. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126240, 1 jan. 2022.

RODOLFO JR, A.; MEI, L. H. I. Mechanisms of PVC Thermal Degradation and Stabilization: a Review. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 263–275, 2007.

ROSA, R. S. ET AL. **Importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos para o desenvolvimento sustentável**. [s.l.] Instituto de Química de São Carlos - USP, 2003.

RUDE, E. The Backlash Against Plastic Straws Is Spreading. Here's How They Got So Popular in the First Place. **Time**, 12 jul. 2018.

SAIKRISHNAN, S. ET AL. Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling. **Polymer Degradation and Stability**, v. 182, 1 dez. 2020.

SANTOS, R. F. A. **Processamento reativo de blendas de amido termoplástico/poli(butileno succinato) (TPS/PBS)**. São Carlos: UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2022.

SCHREIBER, L. A. **Desenvolvimento de metodologia para monitoramento de degradação de polímeros baseada em análise por cromatografia gasosa com detector de ionização por plasma e sistema de captura por análise em fluxo (FEX-GC/BID)**. Belo Horizonte: CEFET-MG, 6 dez. 2022.

SHIRAI, M. A. ET AL. Poly(lactic acid)/thermoplastic starch sheets: Effect of adipate esters on the morphological, mechanical and barrier properties. **Polimeros**, v. 26, n. 1, p. 66–73, 1 jan. 2016.

SILABAN, S. ET AL. **Isolation and characterization of amylase-producing amylolytic bacteria from rice soil samples**. Journal of Physics: Conference Series. **Anais**...Institute of Physics Publishing, 11 maio 2020. Disponível em: <10.1088/1742-6596/1485/1/012006>. Acesso em: 15 out. 2024

SILVA, A. L. P. AT AL. Increased plastic pollution due to COVID-19 pandemic: Challenges and recommendations. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, 1 fev. 2021.

SOCCIO, M. AT AL. PBS-Based Green Copolymer as an Efficient Compatibilizer in Thermoplastic Inedible Wheat Flour/Poly(butylene succinate) Blends. **Biomacromolecules**, v. 21, n. 8, p. 3254–3269, 10 ago. 2020.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

SUCHAO-IN, K. ET AL. Starch grafted poly(butylene succinate) via conjugating reaction and its role on enhancing the compatibility. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 95–102, 15 fev. 2014.

TANG, A. AT AL. Potential PGPR properties of cellulolytic, nitrogen-fixing, phosphate-solubilizing bacteria in rehabilitated tropical forest soil. **Microorganisms**, v. 8, n. 3, 1 mar. 2020.

TEIXEIRA, O. R. **Modificação de fécula de mandioca com ultrassom e radiação UV.** Salvador: Universidade Federal da Bahia., 2016.

THOMPSON, D. The Amazing History and the Strange Invention of the Bendy Straw. **The Atlantic**, 22 nov. 2011.

ULTRACKI, L. A. ET. AL. Polymer Alloys, Blends, and Ionomers. **ACS Symposium Series**, 2003.

VERMA, D. ET AL. Diversity in xylan-degrading prokaryotes and xylanolytic enzymes and their bioprospects. **Microbial Diversity in Ecosystem Sustainability and Biotechnological Applications: Volume 2. Soil & Agroecosystems**, p. 325–373, 1 jan. 2019.

XU, J. ET AL. Effect of ionic liquid 1-buyl-3-methylimidazolium halide on the structure and tensile property of PBS/corn starch blends. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 172, p. 170–177, 1 mar. 2021.

YIN, Q. AT AL. Fabrication and characterisation of thermoplastic starch/poly(butylene succinate) blends with maleated poly(butylene succinate) as compatibiliser. **https://doi.org/10.1179/1743289815Y.0000000031**, v. 44, n. 9, p. 362–367, 1 nov. 2015.

YUAN, Y. ET AL. Unique Raoultella species isolated from petroleum contaminated soil degrades polystyrene and polyethylene. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 263, p. 115232, 15 set. 2023.

ZHAO, T. AT AL. Thermal, crystallization, and mechanical properties of polylactic acid (PLA)/poly(butylene succinate) (PBS) blends. **Polymer Bulletin**, v. 81, n. 3, p. 2481–2504, 1 fev. 2024.

APÊNDICE A: Procedimento Operacional Padrão para determinação de biodegradabilidade aeróbica.

CEFET-MG	PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO BIODEGRADABILIDADE IMEDIATA (teste de Sturm modificado)	CÓDIGO: 000000000 Revisão: 000 Página 1 de 16

HISTÓRIO DE REVISÕES

REVISÃO	DATA	DESCRIÇÃO
000	Julho / 2022	Elaboração de documento inicial. Procedimento em fase de teste. Consulte a bibliografia de referência.

Elaboração / Emissão	Data: 21/07/2022	Análise / Aprovação	Data:
Autor ?		Coordenação de Laboratório...???	
CEFET – Unidade IV - INTECHLAB		Cópia Controlada	

CEFET-MG	PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO BIODEGRADABILIDADE IMEDIATA (teste de Sturm modificado)	CÓDIGO: 000000000 Revisão: 000 Página 2 de 16

SUMÁRIO

1. OBJETIVO 3
2. DEFINIÇÕES 3
3. RECURSOS NECESSÁRIOS 4
   3.1. Vidrarias, equipamentos e acessórios 4
   3.2. Reagentes e soluções 4
   3.3. Equipamentos de Proteção Individual 5
4. PROCEDIMENTOS 6
   4.1. Pré-condionamento do inóculo: 6
   4.2. Preparação dos frascos: 6
5. TRATAMENTO DOS RESULTADOS 9
   5.1. Validação do método 9
   5.2. Cálculo do CO_2 (por titulometria) 9
   5.3. Cálculo da porcentagem de degradação 10
6. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA 12
7. ANEXO I: Fotos de exemplos de montagens possíveis 13
8. ANEXO II: Exemplo de folha de dados 14
9. ANEXO III: Outro exemplo para reportagem dos dados 15
10. ANEXO IV: Observações para avaliação da biodegradabilidade de amostras pouco solúveis 16

1. OBJETIVO

Avaliar a biodegradabilidade imediata de substâncias orgâncias hidrosolúveis ou pouco hidrosolúveis ou adsorventes, porém não-voláteis, sob as condições do teste (meio aquoso aeróbico). Metodologia analítica de referência: "*Ready Biodegradability: 301-B, CO_2 Evolution Test, adopted on 1992*" (OECD, 1992).

2. DEFINIÇÕES

- Biodegradabilidade: É a propriedade de uma substância orgância de ser metabolizada, isto é, oxidada por uma cultura mista de microorganismos oriundos do meio ambiente.
- Biodegradabilidade Imediata: É a propriedade de uma substância orgânica ser facilmente degradada, sofrendo pelo menos 60% de biodegradação em 10 dias sob as condições experimentais definidas neste documento, contados a partir dos 10% de biodegradação, sendo que a janela de 10 dias deve acabar dentro do período do teste, que é de 28 dias no total. Trata-se de uma classificação arbitrária de produtos químicos que passaram pelos testes de triagem especificados para biodegradabilidade final; esses testes são tão rigorosos que se supõe que tais compostos se biodegradarão rápida e completamente em ambientes aquáticos sob condições aeróbicas.
- Inóculo: É a denominação dada a suspensão de microorganismos de concentração adequada, a ser usada na contaminação do teste de biodegradabilidade. É a substância que se inocula, termo da biologia usado para enxertar um organismo para fins de estudo.
- Fase lag: É a primeira das 4 fases de crescimento dos microorganismos (as outras seriam: fase de crescimento exponencial, fase estacionária, e fase de declínio ou morte). Nessa fase ocorre uma adaptação do microorganismo ao meio de cultura de composição distinta ao meio de onde ele estava anteriormente à sua transferência, por ser uma fase de adptação, não ocorre aumento na concentração de células. É o período desde a inoculação em um teste "*die-away*" até que a porcentagem de degradação tenha aumentado para cerca de 10%. O tempo de atraso é muitas vezes variável e pouco reprodutível.

- COD: Carbono orgânico dissolvido. É o carbono orgânico presente em solução ou aquele que passa por um filtro de 0,45 micrômetros ou permanece no sobrenadante após centrifugação a aprox. 4000 g (cerca de 40.000 m seg^{-2}) durante 15 min.
- COT: Carbono orgânico total. É a soma do carbono orgânico em solução e em suspensão.
- CI: Carbono inorgânico.
- CT: Carbono total. É a soma do carbono orgânico e inorgânico presente em uma amostra.
- Degradação abiótica: degradação relativa às transformações derivadas de aspectos físico-químicos do meio ambiente, tais como a luz e a radiação solar, a temperatura, o vento, a água, a composição do solo, a pressão e outros. Exemplos: hidrólise, fotólise e reações de oxirredução.

3. RECURSOS NECESSÁRIOS

3.1. Vidrarias, equipamentos e acessórios

- Frascos de 2-5 L, cada um com um tubo de aeração adequado, que alcance a parte inferior interna dos frascos (o tubo fica submerso).
- Agitadores magnéticos (quando se tratar de substâncias pouco solúveis.
- Garrafas para absorção do gás (trap).
- Dispositivo controlador de fluxo de ar.
- Aparato para limpeza do ar de alimentação, a fim de se retirar o CO_2. Alternativamente, pode-se utilizar uma mistura de gases puros: O_2 e nitrogênio, em corretas proporções (20% O_2: 80% N_2).
- Dispositivo para determinação do CO_2, seja por titulometria ou por algum tipo de analizador de carbono orgânico. A depender da escolha, ou ambos:
  - Analizador de COT.
  - Vidrarias para titulação ácido base, ex: bureta, erlenmeyer, pipetas volumétricas.
- Dispositivo para filtração com membrana (opcional para esterilização de um dos controles).

3.2. Reagentes e soluções

- Inóculo: Lodos ativados são os mais adequados por render altas densidades celulares (o que diminui a dispersão de resultados), mas também podem ser utilizados: efluentes de esgoto (sem cloro), águas de superfície, solos, ou uma mistura destes. Alternativamente, o inóculo pode vir de um efluente secundário de uma planta de tratamento ou de uma unidade em escala laboratorial que receba, predominantemente, esgoto doméstico ou águas de superfície.
- Meio Mineral: Preparar a partir de soluções estoque de concentrações apropriadas de fosfato de sódio e potássio, cloreto de amônio, cloreto de cálcio, sulfato de magnésio e cloreto férrico.
- Água: Deionizada ou destilada, livre de substâncias tóxicas inibitórias (ex.: Cu^{2+}). Não pode conter mais de 10% de carbono orgânico. Alta pureza é necessária para evitar valores altos nos brancos. Para cada série de testes, usar o mesmo lote de água, previamente checada para COD.
- Hidróxido de bário P.A. (opcional, para determinação de CO_2 por titulometria).
- Hidróxido de sódio P.A. (opcional, alternativo ao $Ba(OH)_2$, para determinação de CO_2 por titulometria).
- Ácido clorídrico P.A. (opcional, para determinação de CO_2 por titulometria).
- Fenolftaleína, como solução indicadora de pH. (opcional, para determinação de CO_2 por titulometria).
- Água sanitária comercial para descontaminação dos ambinentes e utensílios após o manuseio do inóculo.

3.3. Equipamentos de Proteção Individual

- Luvas de borracha resistente cano longo.
- Guarda-pó de algodão, com manga longa.
- Óculos de segurança (ampla visão).
- Calça comprida em tecido espesso.
- Calçado completamente fechado.

4. PROCEDIMENTOS

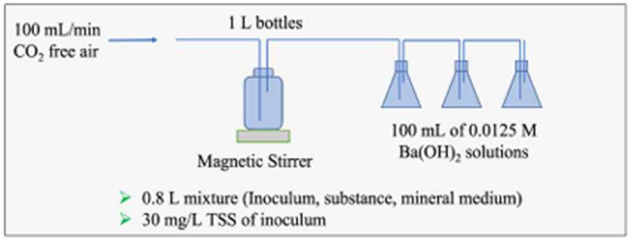
4.1. Pré-condionamento do inóculo:

Este deve ser pré-condionado nas condições experimentais, mas não deve ser pré-adaptado para a substância teste. Consiste em aerar-se o lodo ativado (em meio mineral) por 5-7 dias na temperatura ambiente (etapa importante para se reduzir os valores dos brancos).

4.2. Preparação dos frascos:

a) Como exemplo, os seguintes volumes e pesos indicam valores para frascos de 5 L, contendo 3 L de suspensão. Se volumes menores forem utilizados, modifique os valores adequadamente, mas garanta que o CO_2 formado possa ser medido com precisão:

Para cada frasco de 5 L adicione 2.400 mL de meio mineral. Adicione um volume apropriado do lodo ativado preparado, de forma a dar uma concentração de sólidos suspensos de não mais que 30 mg/L na mistura inoculada final de 3 L. Alternativamente, primeiro, dilua o lodo preparado para dar uma suspensão de 500-1000 mg/L em meio mineral, antes de adicionar uma alíquota ao frasco de 5 L, para conseguir a concentração de 30 mg/L. Isso aumenta a precisão.



Esquema de montagem para realização do teste via titulação para determinação do CO_2 evoluído

b) Aere esta mistura inoculada com ar livre de CO_2, *overnight*, para tirar todo o CO_2 do sistema.

c) Adicione a amostra e a referência, separadamente, como volumes conhecidos de solução estoque, aos frascos de replicatas, para produzir concentrações de 10 a 20 mg COD ou COT / L. Deixe alguns frascos sem adições de substâncias, como controle. Se a amostra for pouco solúvel, ver anexo IV.

d) Complete o volume das suspensões em todos os frascos para 3 L, com o meio mineral previamente aerado.

e) Se necessário, monte um frasco para testar a possibilidade de efeito inibitório da amostra, adicionando os dois: amostra e referência, nas mesmas concentrações, como nos outros frascos.

f) Se necessário, cheque se a amostra é degradada abioticamente, usando uma solução não inoculada, e esterilizada pela adição de substâncias tóxicas.

g) Se o hidróxido de bário for utilizado, conecte 3 garrafas de absorção, cada uma contendo 100 mL de solução em 0,0125 M, em série com cada frasco de 5 L. A solução deve ser livre de sulfatos e carbonatos e sua força deve ser determinada imediatamente antes do uso.

h) Se hidróxido de sódio for utilizado, conecte 2 garrafas, a segunda será o controle, para demontrar que todo o CO_2 foi absorvido no primeiro. Garrafas com fechamento do tipo "*Serum bottle closures*" são adequadas. Adicione 200 mL de solução 0,005 M à cada garrafa. A solução de hidróxido de sódio, mesmo quando recentemente preparada, contém carbonatos, que podem ser corrigidos pelo uso de um branco.

i) Opcionalmente, amostras podem ser retiradas para análises de COD ou outros.

j) Número de 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)

k) Início do teste: Comece borbulhando ar livre de CO_2 nas suspensões, na taxa de 30-100 mL/min.

l) Nos primeiros 10 dias, é recomendado que as análises de CO_2 sejam feitas a cada 2º ou 3º dia e depois, pelo menos a cada 5 dias até o 28º para que a janela de 10 dias seja identificada.

m) Nos dias de medição de CO_2, desconecte a garrafa absorvedora do lado mais próximo à amostra e titule com HCl 0,05 M, usando fenolftaleína como indicador. Mova as garrafas restantes para mais próximo da amostra e acrescente à série uma nova garrafa, ao final, contendo 0,0125 M de hidróxido de bário fresco.

n) Faça titulações conforme necessário. Por exemplo, quando houver boa preciptação na primeira garrafa e antes que qualquer preciptação seja percebida da segunda garrafa, ou, pelo menos semanalmente.

o) Alternativamente, com hidróxido de sódio como absorvente, retire uma amostra da solução de hidróxido de sódio da garrafa mais próxima à série com uma seringa. O volume dependerá do analisador de carbono utilizado, mas a amostragem não deve modificar significativamente o volume do absorvente no período do teste. Injete a amostra no analisador de carbono para medidas diretas do carbono evoluído. Analise o conteúdo da segunda garrafa somente ao final do teste, para corrigir quaisquer "*carry over*" de CO_2.

p) No dia 28º retire amostras, opcionalmente, para COD ou quaisquer análises específicas.

q) Adicione 1 mL de HCl concentrado à cada frasco, e aere-os "*overnight*" para tirar o carbono presente nas soluções.

r) No dia 29º, faça as últimas análises de CO_2 evoluído.

5. TRATAMENTO DOS RESULTADOS

5.1. Validação do método

O teste é considerado válido, se a diferença entre os extremos nas duplicatas for menor do que 20% no momento em que a amostra demonstra um platô e/ou onde não se observa mais a evolução de CO_2, no final do teste ou após a janela de 10 dias de incubação. O padrão biodegradável apresenta biodegradação, quando atinge 60% de evolução de CO_2 em 10 dias contados a partir do momento em que se observa 10% de evolução de CO_2, e não deve exceder o período máximo de 14 dias. A inibição deve apresentar biodegradação, atingindo os 25% de liberação de CO_2 em 14 dias, demonstrando que a substância teste não é inibitória aos microrganismos.

O teor de carbono inorgânico da suspensão da substância de teste no meio mineral no início do teste deve ser inferior a 5% do carbono total, e a evolução total de $C0_2$ no branco do inóculo no final do teste não deve normalmente exceder o valor médio de 40 mg/L. Se forem obtidos valores superiores a 70 mg CO_2/L, os dados e a técnica experimental devem ser examinados criticamente.

5.2. Cálculo do CO_2 (por titulometria)

$$Ba(OH)_{2(aq)} + CO_{2(g)} \rightarrow BaCO_{3(s)} + H2O_{(l)} \qquad \text{Eq. 1}$$

$$Ba(OH)_{2(s)(exc.)} + 2\ HCl_{(aq)} \rightarrow BaCl2_{(s)} + 2\ H2O_{(l)} \qquad \text{Eq. 2}$$

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 CO_2 produzida.

A quantidade de CO_2 produzida é calculada a partir da quantidade de base restante na garrafa de absorção. Quando 0,0125 M $Ba(OH)_2$ é usado como absorvente, a quantidade restante é avaliada por titulação com 0,05 M HCl. (Assim, seriam necessários 50 ml de HCl para titular 100 ml de $Ba(OH)_2$).

Como 1 mmol de CO_2 é produzido para cada mmol de $Ba(OH)_2$ reagido com $BaCl_2$ e 2 mmol de HCl são necessários para a titulação do $Ba(OH)_2$ restante, e dado que o peso molecular do CO_2 é 44 g, o peso de CO_2 produzido (mg) é calculado por:

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

Assim, neste caso, o fator para converter o volume de HCl titulado em mg de CO_2 produzido é 1,1. Calcular os pesos de CO_2 produzidos a partir do inóculo sozinho e do inóculo mais substância teste usando os respectivos valores de titulação; a diferença é o peso de CO_2 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,

CO_2 do inóculo = 1,1 x (50-48) = 2,2 mg
CO_2 do inóculo mais substância de teste = 1,1 x (50-45) = 5,5 mg

e assim o peso de CO_2 produzido a partir da substância de teste é de 3,3 mg.

Os resultados (mg de CO_2) obtidos em cada titulação são somados aos das titulações subsequentes, de modo a fazer-se a totalização do CO_2 desprendido ao longo do tempo de incubação.

5.3. Cálculo da porcentagem de degradação

A porcentagem de biodegradação é calculada a partir de:

$$\% \text{ degradação} = \frac{\text{mg } CO_2 \text{ produzido}}{CO_{2\,\text{teórico}} \times \text{mg subst. teste add.}} \times 100$$

ou,

$$\% \text{ degradação} = \frac{\text{mg } CO_2 \text{ produzido}}{\text{mg COT add no teste} \times 3{,}67} \times 100$$

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 $CO_{2\,\text{teórico}}$ calculados para cada um dos dias, até aquele momento, em que foi medido.

Quando se utiliza NaOH como absorvente, calcular a quantidade de CO_2 produzida após qualquer intervalo de tempo a partir da concentração de carbono inorgânico e do volume de absorvente utilizado. Calcule a porcentagem de degradação a partir de:

$$\% \text{ de } CO_{2\,\text{teórico}} = \frac{\text{mg CI do frasco de amostra} - \text{mg CI do branco}}{\text{mg COT add como subst. teste.}} \times 100$$

Exiba o curso da degradação graficamente e indique a janela de 10 dias. Calcule e relate a porcentagem de remoção alcançada no platô, no final do teste e/ou no final da janela de 10 dias, o que for apropriado.

Quando apropriado, calcule as remoções COD (veja a equação dada em OECD 301 A, parágrafo 27, página 13).

Quando um controle abiótico é usado, calcule a porcentagem de degradação abiótica por:

$$\% \text{ degradação abiótica} = \frac{CO_2 \text{ produzido pelo frasco estéril após 28 d (mg)}}{CO_{2\,\text{teórico}} \text{ (mg)}} \times 100$$

6. DOCUMENTOS DE REFERÊNCIA

- OECD. *Biodegradability: 301 B* CO_2 *Evolution Test*.1992.
- Azevedo, J. B.; Carvalho, L. H.; Canedo, E. L.; Barbosa, J. D. V.; Silva, M. W. S. Avaliação da Biodegradação em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produção de CO2. http://rvq.sbq.org.br/default.asp. Revista Virtual de Química, 2016.

7. ANEXO I: Fotos de exemplos de montagens possíveis



Fonte: https://ect.de/enhanced-ready-biodegradability-screening-tests/



Fonte: https://www.aropha.com/OECD-301B.html

8. ANEXO II: Exemplo de folha de dados

CO_2 EVOLUTION TEST
DATA SHEET

1. LABORATORY:

2. DATE AT START OF TEST:

3. TEST SUBSTANCE:

   Name:
   Stock solution concentration: mg/l as chemical
   Initial conc. in medium: mg/l as chemical
   Total C added to flask: mg C
   $ThCO_2$: mg CO_2

4. INOCULUM:

   Source:
   Treatment given:
   Pre-conditioning, if any:
   Suspended solids concentration in reaction mixture: mg/l

5. CO_2 PRODUCTION AND DEGRADABILITY:

   Method: $Ba(OH)_2$/NaOH/other.

Time (day)	CO_2 produced (mg)					Cumulative CO_2 produced (mg)		% $ThCO_2$ cumulative CO_2 x 100 / $ThCO_2$		
	Test chemical		Blank			test - blank mean				
	Flask 1	Flask 2	Flask 3	Flask 4	Mean	Flask 1	Flask 2	Flask 1	Flask 2	Mean*
0										
t_1										
t_2										
t_3										
t_4										
28										

6. CARBON ANALYSIS (optional):

   Carbon analyser:

Time (day)	Test chemical (mg/l)	Blank (mg/l)
0	(C_0)	(C_{blk0})
28*	(C_t)	(C_{blk})

* or at end of incubation

$$\% \text{ DOC removed} = \left[1 - \frac{C_t - C_{blkt}}{C_0 - C_{blk0}}\right] \times 100$$

7. ABIOTIC DEGRADATION (optional)

$$\% \text{ abiotic degradation} = \frac{CO_2 \text{ formation in sterile flask after 28 d (mg)}}{ThCO_2 \text{ (mg)}} \times 100$$