

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANNA LUIZA VILAÇA CARVALHO VIÉGAS MARTINS

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DO POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) EM
SOLO DE COMPOSTAGEM**

BELO HORIZONTE

2016

ANNA LUIZA VILAÇA CARVALHO VIÉGAS MARTINS

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DO POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) EM
SOLO DE COMPOSTAGEM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Aline Bruna da Silva

BELO HORIZONTE

2016

ANNA LUIZA VILAÇA CARVALHO VIÉGAS MARTINS

**AVALIAÇÃO DA BIODEGRADAÇÃO DO POLI (SUCCINATO DE BUTILENO) EM
SOLO DE COMPOSTAGEM**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em 06/12/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Aline Bruna da Silva

Prof. Dr. Marcello Rosa Dumont

Prof.^a Dr.^a Roberta Viana Ferreira

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e aos meus irmãos, pelo amor, pelo apoio e pelo incentivo a todo o momento.

À minha professora orientadora, Aline Bruna da Silva, pela confiança, pelo suporte e pelos ensinamentos.

Aos amigos do CEFET-MG, pela companhia, pela convivência diária, pelos momentos de descontração e risadas.

À Prof.^a Patrícia Patrício, pelo fornecimento do polímero.

Aos profissionais do CEFET-MG, pelo auxílio com a preparação e caracterização de amostras.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação.

RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas as alterações nas propriedades do polímero biodegradável poli(succinato de butileno) (PBS), como forma de analisar a ocorrência e a evolução da biodegradação em solo de compostagem em amostras desse polímero. Para isso, foram preparados corpos de prova de PBS a partir de placas poliméricas produzidas pelo processo de moldagem por compressão a quente. Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de biodegradação em um recipiente contendo o solo de compostagem e, a cada intervalo de tempo pré-determinado, foram caracterizados por análise visual, perda de massa, Termogravimetria (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ensaio de tração e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Os resultados indicaram a ocorrência de biodegradação, assim como a sua evolução com o passar do tempo. As análises estruturais e térmicas mostraram que a biodegradação não afetou significativamente a estrutura cristalina e o comportamento térmico do PBS. Porém, a biodegradação foi verificada por evidências macroscópicas e microscópicas, por perda de massa, por redução das propriedades mecânicas de tração com o tempo de ensaio de biodegradação e por modificações químicas, constatadas por FTIR, resultantes da quebra de ligações éster por hidrólise, evento típico do processo de biodegradação de poliésteres.

Palavras-chave: PBS. Polímeros biodegradáveis. Biodegradação. Solo de compostagem. Hidrólise.

ABSTRACT

In this work changes in the properties of the biodegradable polymer poly(butylene succinate) (PBS) were evaluated as a way of analyzing the occurrence and evolution of biodegradation in compost soil in samples of this polymer. So, PBS specimens were prepared from polymeric plates produced by hot compression molding process. These specimens were submitted to the biodegradability test in a container containing the compost soil and, at each predetermined time interval, they were characterized by visual analysis, weight loss, Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), tensile test and Infrared Spectroscopy (FTIR). The results indicated the occurrence of biodegradation and its evolution in the course of time. Structural and thermal analysis showed that biodegradation did not significantly affect the crystalline structure and thermal behavior of PBS. However, the biodegradation was verified by macroscopic and microscopic visual evidences, by weight loss, by reduction of tensile mechanical properties with the evolution of the biodegradability test and by chemical modifications, verified by FTIR, resulting from the rupture of ester bonds by hydrolysis, typical event of polyesters biodegradation process.

Keywords: PBS. Biodegradable polymers. Biodegradation. Compost soil. Hydrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de hidrólise de um poliéster.	17
Figura 2 - Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis.....	31
Figura 3 - Substâncias que dão origem ao PBS: (a) butanodiol e (b) ácido succínico.....	37
Figura 4 - Unidade de repetição do PBS	38
Figura 5 - PBS cristalizado a (a) 70 °C e a (b) 90 °C.....	39
Figura 6 - Diagrama de DRX típico para PBS	39
Figura 7 - Reação de degradação do PBS catalisada por enzimas	45
Figura 8 - Acompanhamento da biodegradação por análise FTIR e índice de carbonila.....	47
Figura 9 - Acompanhamento da perda de massa de amostras de PBS enterradas em solo de compostagem.....	48
Figura 10 - Acompanhamento da biodegradação por meio das propriedades mecânicas de tração	48
Figura 11 - Biodegradação do PBS em solo de compostagem.....	50
Figura 12 - Biodegradação do PBS em diferentes ambientes	51
Figura 13 - Teste de Sturm	53
Figura 14 - <i>Pellets</i> de PBS fornecidos pelo fabricante	58
Figura 15 - Solo de compostagem utilizado no ensaio de biodegradação.....	59
Figura 16 - Metodologia utilizada na execução deste trabalho	60
Figura 17 - <i>Pellets</i> de PBS distribuídos sobre o molde	61
Figura 18 - Recipiente para conter o solo de compostagem.....	62
Figura 19 - Sistema para realização do ensaio de biodegradação	63
Figura 20 - Corpos de prova identificados enterrados no solo de compostagem	63
Figura 21 - Avaliação da biodegradação por meio de perda de massa.....	70
Figura 22 - “Estrias” em toda a extensão das placas de PBS	71
Figura 23 - Análise visual dos corpos de prova: (a) t_0 , (b) 3 semanas de ensaio, (c) 6 semanas de ensaio e (d) 9 semanas de ensaio	71
Figura 24 - Evolução da perda de brilho na superfície dos corpos de prova: (a) t_0 , (b) 3 semanas de ensaio, (c) 6 semanas de ensaio e (d) 9 semanas de ensaio.....	72
Figura 25 - Aspectos visuais notados com a evolução da biodegradação: (a) quebra de corpo de prova, (b) empeno e (c) aderência do solo	72
Figura 26 - Curvas de DSC: (a) 1º aquecimento, (b) resfriamento e (c) 2º aquecimento..	74

Figura 27 - Curvas obtidas por TGA: perda de massa e sua derivada.....	76
Figura 28 - Difractogramas para o PBS	77
Figura 29 - Micrografias da superfície fraturada: (a) t_0 , (b) 3 semanas de ensaio, (c) 6 semanas de ensaio e (d) 9 semanas de ensaio	78
Figura 30 - Curvas ‘tensão <i>versus</i> deformação’: (a) t_0 , (b) 3 semanas de ensaio, (c) 6 semanas de ensaio e (d) 9 semanas de ensaio	79
Figura 31 - Acompanhamento das propriedades mecânicas de tração: (a) tensão na ruptura, (b) alongamento na ruptura e (c) módulo de elasticidade	81
Figura 32 - Espectros obtidos para o PBS em cada etapa de biodegradação	82
Figura 33 - Região do espectro utilizada para o cálculo de IC.....	83
Figura 34 - Acompanhamento do IC	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do filme de Bionolle 1001	40
Tabela 2 - Distribuição das principais aplicações do PBS	42
Tabela 3 - Resultado de perda de massa para t_1	67
Tabela 4 - Resultado de perda de massa para t_2	68
Tabela 5 - Resultado de perda de massa para t_3	69
Tabela 6 - Resultados de perda de massa	69
Tabela 7 - Dados extraídos do DSC no 1º aquecimento.....	75
Tabela 8 - Dados extraídos do DSC no resfriamento	75
Tabela 9 - Dados extraídos do DSC no 2º aquecimento.....	75
Tabela 10 - Resultados do ensaio de tração para t_0	80
Tabela 11 - Resultados do ensaio de tração para t_1	80
Tabela 12 - Resultados do ensaio de tração para t_2	80
Tabela 13 - Resultados do ensaio de tração para t_3	80
Tabela 14 - Acompanhamento do IC.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PBS - Poli (succinato de butileno)

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX - Difração de Raios-X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA - Termogravimetria

ΔH_c - entalpia de cristalização

ΔH_f - entalpia de fusão

$\Delta H_{f_{100\% \text{ cristalino}}}$ - entalpia de fusão para uma amostra 100% cristalina

X_c - grau de cristalinidade

MPa - megapascal

μm - micrometro

g - gramas

T_c - temperatura de cristalização

T_m - temperatura de fusão

T_g - temperatura de transição vítrea

IGCT - índice de grupos carboxílicos terminais

IC - índice de carbonila

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Degradação de Polímeros	15
3.1.1	<i>Tipos de Reação de Degradação</i>	16
3.1.2	<i>Mecanismos de Iniciação da Degradação</i>	19
3.1.3	<i>Influência da Cristalinidade na Degradação</i>	22
3.2	Biodegradação de Polímeros	23
3.3	Polímeros Biodegradáveis	29
3.4	Poli (Succinato de Butileno) (PBS)	37
3.5	Processo de Biodegradação do PBS	43
3.6	Avaliação e Testes de Biodegradação.....	52
4	MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1	Materiais	58
4.1.1	<i>PBS</i>	58
4.1.2	<i>Solo de Compostagem</i>	59
4.2	Métodos.....	59
4.2.1	<i>Metodologia</i>	59
4.2.2	<i>Confecção dos Corpos de Prova</i>	60
4.2.3	<i>Ensaio de Biodegradação</i>	62
4.2.4	<i>Caracterização dos Materiais</i>	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	Perda de Massa	67
5.2	Avaliação Visual.....	70
5.3	Caracterização Térmica	73
5.3.1	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	73
5.3.2	<i>Análise Termogravimétrica</i>	76
5.4	Caracterização Estrutural	77
5.5	Caracterização Morfológica.....	78

5.6	Caracterização Mecânica	79
5.7	Caracterização Química	82
6	CONCLUSÕES	85
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

No contexto atual, devido aos problemas de escassez de matéria-prima e devastação ambiental, o conceito de *eco design* ou *design* sustentável ganha importância cada vez maior. O *eco design* consiste em projetar artigos levando em consideração todo seu ciclo de vida e ponderar questões ecológicas e ambientais em todas as fases desse ciclo. A ISO 14040:1997 (*Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework*) define ciclo de vida como a sequência de fases consecutivas e interligadas que pertencem ao sistema do produto, desde a aquisição de matéria-prima até a eliminação final (FURTADO, 2009).

Então, cada vez mais, há a tentativa de incorporar materiais de baixo impacto ambiental aos produtos. É neste contexto que os materiais poliméricos biodegradáveis ganham grande importância, uma vez que cumprem totalmente esse requisito (FURTADO, 2009).

Atualmente, o desenvolvimento econômico incorpora o conceito de sustentabilidade ou ainda de melhoria de vida das futuras gerações, buscando desenvolver mecanismos de produção menos poluentes e impactantes ambientalmente. Os polímeros biodegradáveis aparecem, então, como uma solução para os problemas de gestão de resíduos plásticos. Ainda, materiais poliméricos biodegradáveis podem ser polímeros de ocorrência natural, cuja utilização permite a redução da atual dependência da indústria de polímeros dos derivados do petróleo, reduzindo, também, o impacto ambiental devido ao emprego de recursos fósseis (matéria-prima não renovável e poluente) (CARVALHO, 2011).

Materiais poliméricos são amplamente utilizados por diversos setores da economia. Eles são escolhidos tanto pelas propriedades físico-químicas que exibem, quanto como substituintes de outros materiais que possuem elevado custo e/ou elevada densidade. Mas, a utilização intensa de polímeros convencionais sintéticos derivados do petróleo resulta em grande impacto ambiental, devido ao grande volume descartado e ao fato de que resíduos poliméricos podem levar até centenas de anos para decompor. A biodegradação surge, então, como uma importante alternativa para o gerenciamento do lixo plástico, principalmente no caso de produtos com aplicações de vida útil curta, e, conseqüentemente, o interesse em polímeros biodegradáveis cresce mundialmente (VIEIRA, 2010).

Uma grande barreira para o desenvolvimento de produtos plásticos biodegradáveis é, em geral, o alto custo de produção comparado com o custo dos produtos que empregam plásticos convencionais. Por exemplo, o polietileno de baixa densidade (PEBD), muito utilizado no setor de embalagens, custa, em média, 2 US\$/kg e o custo de um polímero

biodegradável varia de 5 US\$/kg a 8 US\$/kg. Apesar disso, a utilização de plásticos biodegradáveis é crescente, principalmente devido aos benefícios ambientais que exibem (são biodegradáveis e matérias primas predominantemente renováveis, sem origem petroquímica, podem ser utilizadas para a sua produção) (VIEIRA, 2010).

Sendo assim, o desenvolvimento de materiais poliméricos biodegradáveis com boas propriedades tem se tornado o foco de pesquisas ao redor do mundo na tentativa de solucionar o problema do acúmulo de resíduos sólidos. Além disso, deseja-se reduzir a dependência de recursos fósseis para a fabricação de diversos produtos plásticos a partir do desenvolvimento de materiais poliméricos “verdes”, que podem ser degradados em ambientes naturais (FERREIRA *et al.*, 2014).

Nas últimas décadas, o uso de produtos poliméricos cresceu progressivamente. O uso massivo de materiais plásticos resulta em um impacto ambiental significativo. A maioria dos polímeros tradicionais não é biodegradável e microrganismos naturais não possuem capacidade de promover sua decomposição em uma escala de tempo favorável. Então, a substituição de plásticos convencionais não degradáveis por plásticos biodegradáveis é de grande interesse para a sociedade. Poliésteres alifáticos são reconhecidos como polímeros ambientalmente favoráveis por serem biodegradáveis. Dentre eles, o poli (succinato de butileno) (PBS) se destaca como um dos poliésteres alifáticos mais promissores. Ele foi criado no início dos anos 90 no Japão, pela empresa Showa Denko. O PBS é um material competitivo em relação a outros plásticos biodegradáveis por possuir propriedades mecânicas e térmicas superiores, boa processabilidade, elevada resistência química, disponibilidade e baixo custo (PHUA *et al.*, 2012). Por outro lado, sua baixa resistência ao impacto, baixa rigidez e baixa viscosidade do fundido limitam sua utilização (WU *et al.*, 2014).

O PBS tem sido utilizado em algumas aplicações em substituição ao plástico convencional, como para a fabricação de filmes de cobertura agrícola, filmes para embalagem, sacos e copos descartáveis (ANANKAPHONG *et al.*, 2015).

Tendo em vista esse contexto, este trabalho buscou avaliar e analisar a biodegradabilidade PBS.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi avaliar a biodegradação do poli(succinato de butileno) (PBS), em solo de compostagem.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos incluem:

- Criar um ambiente favorável à biodegradação do PBS em solo de compostagem, para a realização do ensaio de biodegradação.
- Analisar os aspectos visuais, a perda de massa e as propriedades térmicas, estruturais, morfológicas, mecânicas e químicas de amostras do PBS (antes e após biodegradação), como forma de verificar a ocorrência e a evolução da biodegradação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Degradação de Polímeros

Segundo De Paoli (2008), degradação de polímeros é definida como uma reação química que afeta a qualidade de interesse de um material polimérico. São exemplos de qualidade de interesse: resistência mecânica, flexibilidade, dureza, resistência elétrica, aspecto visual, ou seja, a qualidade de interesse é aquela característica que permite determinada utilização de um objeto polimérico. A degradação, que resulta na modificação das propriedades de um polímero é, portanto, resultado de reações químicas de diferentes naturezas, podendo ser intra ou intermoleculares, e pode ser provocada por diversos eventos, a depender do material, da forma de processamento e da sua aplicação (DE PAOLI, 2008).

Em termos de degradação, o comportamento dos polímeros é definido desde sua origem e seu processamento/conformação até a sua condição específica de uso, determinando o tempo de vida útil do material polimérico. Em seu gênese, que é a primeira etapa de vida do polímero, o tipo de polímero e a reação de polimerização vão determinar a estabilidade do material e sua susceptibilidade a determinados tipos de reação de degradação. A presença de defeitos originados na polimerização, de determinados grupos químicos, de contaminantes ou resíduos, de co-mônômeros, de ramificações na cadeia principal e de outros polímeros (blendas) assim como a taticidade ou estereoregularidade são fatores que influenciam nessa susceptibilidade, uma vez que afetam a energia das ligações na cadeia polimérica, muitas vezes atuando como “pontos fracos”, aonde a degradação irá se iniciar. Alguns desses fatores ainda podem atuar como absorvedores de luz ou agentes químicos agressivos. Também, a presença de carbono terciário resulta em ligações simples carbono-hidrogênio (C-H) que são rompidas com mais facilidade do que as ligações C-H de átomos de carbonos secundários ou primários, já que a energia da ligação C-H varia na seguinte ordem: carbono primário>secundário>terciário, o que justifica, por exemplo, o polietileno de alta densidade (PEAD) ser mais estável do que o polietileno de baixa densidade (PEBD) (DE PAOLI, 2008).

Todo polímero deve ser processado para que ele atinja o formato desejado. Nos processos de conformação, ele será submetido a temperatura, pressão, esforço de cisalhamento e exposição ao oxigênio. De acordo com o método de processamento, o tempo e o grau de aplicação de cada um desses fatores são variáveis, resultando em diferentes efeitos do processamento nas reações de degradação de um material polimérico (DE PAOLI, 2008).

A degradação de polímeros pode ser classificada de duas formas. Uma delas é por meio dos tipos de reação química que ocorrem no processo de degradação. Essas reações podem ser: quebra de ligação na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação, auto-oxidação e despolimerização, envolvendo etapas intramoleculares e/ou intermoleculares. Outra forma de classificar a degradação de polímeros é pelo mecanismo de iniciação da reação de degradação. Ele pode ser térmico, fotoquímico, mecânico, químico e de radiação de alta energia (DE PAOLI, 2008).

A iniciação da degradação, independente das classificações acima citadas, em geral está vinculada ao rompimento de uma ligação química covalente, na cadeia principal ou na cadeia lateral. Este rompimento resulta em espécies reativas que são responsáveis pela continuidade do processo de degradação. Geralmente, essas espécies reativas são radicais livres gerados por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque biológico ou químico. Esses mecanismos de iniciação consistem em maneiras de fornecer energia para que a fragmentação de uma ou mais ligações químicas possa acontecer (DE PAOLI, 2008).

O estudo da degradação de polímeros é importante para diversos segmentos, como o ambiental (alternativas para degradação mais rápida na natureza de sacolas, garrafas e embalagens e recuperação de regiões afetadas por derramamento de petróleo), o biomédico (encapsulamento de medicamentos para liberação controlada e polímeros biocompatíveis para implantes cirúrgicos e curativos), o agrícola e o veterinário (biopolímeros para encapsulamento de fertilizantes e de medicamentos veterinários para liberação controlada) e o industrial (recuperação de oligômeros e monômeros, para novo uso na síntese de polímeros). Também, compreender as rotas de degradação dos polímeros fornece informações sobre a estabilidade e integridade desses materiais durante sua vida útil (COSTA *et al.*, 2014).

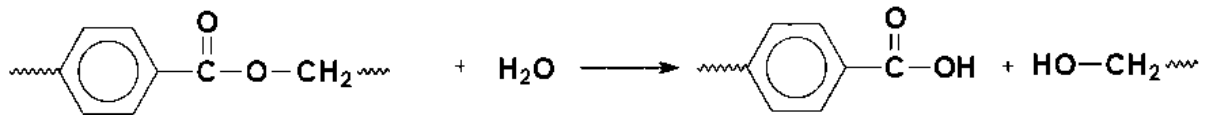
3.1.1 Tipos de Reação de Degradação

Sempre que a energia localizada em uma determinada ligação química for maior do que a energia de ligação será verificado o rompimento ou a cisão desta ligação. Essa energia pode ser fornecida pela luz (ocorrendo fotólise), pela radiação de alta energia (radiólise), pelo calor (termólise) ou por um esforço de cisalhamento (mecanólise) (DE PAOLI, 2008).

Para as polioleofinas, obtidas por reações de polimerização por adição, o rompimento de uma ligação na cadeia principal significará a quebra de uma ligação simples carbono-carbono (C-C) e, assim, a massa molar da cadeia polimérica reduzirá. Já para os polímeros obtidos via reações de condensação (poliamidas, poliésteres, policarbonato), a quebra de

ligação na cadeia principal também pode ocorrer pelos processos acima citados, ou seja, eles também podem sofrer cisão homolítica das ligações C-H, C-C ou C-O por termólise, fotólise, radiólise ou mecanólise. Porém, o principal efeito será notado devido à hidrólise, uma vez que eles são mais susceptíveis a essa reação. A hidrólise pode ser definida como a reação reversa da polimerização por condensação, ou seja, um determinado grupo químico reage com uma molécula de água, envolvendo quebra de ligação e adição de hidrogênio e hidroxila a cada um dos grupos remanescentes. Logo, esta reação ocorre na presença de água então, para processamento, os materiais sujeitos a ela devem ser rigorosamente secos. Ela pode ser provocada por enzimas denominadas hidrolases ou por processo químico comum. Traços de ácido ou de base podem catalisar a reação de hidrólise, portanto, em meio ácido ou básico a hidrólise é acelerada. A hidrólise pode ser vista como um tipo de degradação química. A Figura 1 representa a reação de hidrólise de um poliéster. Nesta reação, a molécula de água reage com a ligação C-O-C do poliéster e, então, o ácido carboxílico e a hidroxila são regenerados (DE PAOLI, 2008).

Figura 1 - Reação de hidrólise de um poliéster.



Fonte: DE PAOLI, 2008.

A cisão das ligações pode ser homolítica ou heterolítica, a depender da maneira como a degradação se inicia. Quando ocorre a quebra de uma ligação covalente e um elétron permanece ligado a cada fragmento resultante da cisão, há a formação de dois radicais livres e esta é a cisão homolítica. Este é o tipo de cisão mais comum de acontecer e resulta na geração de macroradicaís alquila. Por outro lado, quando o par de elétrons fica ligado a um dos fragmentos (por ter excesso de elétrons, ele terá carga negativa e será um ânion), o outro fragmento fica deficiente de elétrons (ele terá carga positiva e será um cátion). Este tipo de cisão é menos comum e ocorre, normalmente, quando o material polimérico está submetido a energias muito maiores do que a energia de ligação (DE PAOLI, 2008).

Depois que os radicais livres estão formados, a reação radicalar pode prosseguir ou pode ocorrer recombinação dos radicais livres, provocando reticulação ou ciclização. A ciclização da cadeia polimérica é resultado de recombinação intramolecular. Já a reticulação ocorre quando a recombinação for do tipo intermolecular. A reticulação é mais frequente do

que a ciclização e resulta no aumento da massa molar média do polímero. A propagação da reação radicalar na ausência de reticulação resulta em redução da massa molar média do polímero (DE PAOLI, 2008).

Outro tipo de reação de degradação é aquele que ocorre sem cisão de cadeia. Neste caso acontece o rompimento homolítico da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (C-R), resultando na formação de radicais R que abstraem hidrogênio de outro segmento da mesma cadeia ou de outra cadeia polimérica (quebra de uma ligação C-H). Há, então, a formação da substância química RH e de um macroradical adjacente a uma ligação C-R. Ocorre o rearranjo do macroradical, por meio da liberação de um novo radical R e da formação de uma dupla ligação (C=C). Esta reação é, portanto, auto-catalítica e com sua propagação uma sequência de duplas ligações conjugadas é formada. Como há a liberação de RH essa reação pode ser denominada eliminação. Nesse tipo de reação, a redução da massa molar média do polímero não é observada, mas há a ocorrência de uma alteração acentuada de propriedades físicas e químicas, sendo que o efeito macroscópico mais marcante é a formação de cor. Esse tipo de mecanismo de degradação acontece, por exemplo, com o poli (cloreto de vinila) (PVC), com a formação de ácido clorídrico, e com o poli (acetato de vinila) (PVA), com geração de ácido acético (DE PAOLI, 2008).

A auto-oxidação consiste em outra forma de reação de degradação que só ocorre, evidentemente, na presença de O_2 . A molécula de oxigênio é muito reativa, e isso ocorre porque ela possui dois elétrons não compartilhados, portanto ela reage de maneira espontânea e rápida com qualquer radical livre do meio, resultando em um radical peroxila. A auto-oxidação é um processo auto-catalítico, logo ela ocorre em nas etapas de iniciação, propagação e terminação. Em geral, a iniciação ocorre a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações resultantes do processo de polimerização. Deve ocorrer uma cisão homolítica de uma ligação química do polímero, para que um primeiro macroradical alquila seja originado. Então esse radical alquila reage com o O_2 , resultando no primeiro macroradical peroxila, que pode ser formado no meio (quando há a presença de carbonos terciários) ou na extremidade da macromolécula. Na propagação da reação, o radical peroxila abstrai hidrogênio de outra posição da mesma cadeia ou de outra cadeia polimérica, originando um novo macroradical alquila e um hidroperóxido. Como a energia de ligação O-O do hidroperóxido é muito pequena, os hidroperóxidos tendem a sofrer termólise homolítica a temperatura ambiente, resultando em uma alcoxila e uma hidroxila (radicais). Estes radicais reagem com outras cadeias poliméricas, resultando em um macroradical alquila e, no caso do

radical alcoxila, em um álcool e, no caso do radical hidroxila, em água. A terminação ocorre pela recombinação dos radicais livres (DE PAOLI, 2008).

A despolimerização também é um processo de degradação, que pode ser definido como o evento reverso da polimerização, uma vez resulta, como produto principal, no monômero que deu origem ao polímero que está sendo degradado. Portanto, a característica fundamental deste processo é o grande rendimento em monômero. Na despolimerização, geralmente, ocorre a cisão aleatória de ligações C-C, no estado fundido e em altas temperaturas (acima de 250 °C, normalmente), resultando em macroradicaís livres e monômero. É um processo auto-catalítico, com iniciação propagação e terminação. A despolimerização acontece em polímeros com substituintes em um dos carbonos do monômero, como o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e o poli(estireno) (PS) (DE PAOLI, 2008).

A estrutura do polímero e a presença de defeitos ou contaminantes influenciam no tipo de reação de degradação e em como essas reações começaram. De qualquer forma, uma vez que radicais livres estão presentes no meio, na presença de oxigênio haverá o processo auto-catalítico de oxidação. A estabilidade dos radicais livres define se a auto-oxidação ocorre em maior ou menor escala (DE PAOLI, 2008).

3.1.2 Mecanismos de Iniciação da Degradação

Os diferentes mecanismos de iniciação de degradação representam diferentes formas de fornecimento de energia para o sistema, resultando no rompimento de ligações químicas e superação da barreira de potencial para que as reações de degradação acima descritas aconteçam, com formação de variados produtos. Esses mecanismos estão relacionados com os tipos de intemperismos e solicitações que os polímeros são sujeitos ao longo do seu ciclo de vida (DE PAOLI, 2008).

Um dos mecanismos de iniciação de degradação é o térmico (termólise). Em geral, os polímeros são sensíveis termicamente, e, portanto, possuem temperaturas de utilização bem mais baixas do que a dos materiais inorgânicos, na faixa de 100 °C a 200 °C. Isso acontece porque a temperatura de degradação térmica (que deve estar relacionada a uma energia superior a energia da ligação química mais fraca do polímero) depende da energia das ligações químicas que formam o polímero, e eles são constituídos de átomos unidos por ligações covalentes, que possuem energias de dissociação relativamente baixas. Além disso, em geral, certos grupos substituintes, a presença de ramificações, de co-monômeros, de

defeitos e contaminações de polimerização, entre outros, ainda reduzem esta energia de ligação. As interações inter e intramoleculares também influenciam na temperatura de início da decomposição térmica, pois elas determinam a condutividade térmica do polímero. O transporte eficiente de calor intensifica a degradação térmica, do contrário, a tendência é que a degradação seja superficial. Outro fator que determina a temperatura de decomposição térmica é a mobilidade das macromoléculas, que é determinada pelas temperaturas de transição de fase de primeira e segunda ordem, pelo grau de cristalinidade e pela maneira como a fase cristalina se organiza no material polimérico e pelo grau de enovelamento das cadeias poliméricas. Quanto maior a restrição aos movimentos macromoleculares, menor é a dissipação de energia térmica, então, maior é a possibilidade de rompimento de ligações químicas. A estabilidade térmica dos polímeros, além de ser afetada pela exposição a elevadas temperaturas, também é afetada pelo tempo de exposição a uma temperatura relativamente branda. Ou seja, a degradação térmica pode ser causada pelo aquecimento rápido a altas temperaturas (em geral, acima de 200 °C) ou pela exposição prolongada, da ordem de meses a anos, a temperaturas entre 20 °C e 60 °C (DE PAOLI, 2008).

Outro tipo de degradação é a fotoquímica (fotólise). Para que uma reação fotoquímica aconteça, espécies químicas em um estado eletrônico excitado devem ser geradas. Elas podem ser geradas devido à incidência de luz sobre o polímero e absorção dessa luz nas faixas de comprimento de onda que vão do ultravioleta ao visível. As fontes de luz mais importantes são o sol e as lâmpadas de iluminação artificial. Apenas a luz que é absorvida pelo sistema pode gerar um efeito fotoquímico, ou seja, a energia que incide no sistema que não é absorvida na forma de uma excitação eletrônica não implica em efeito fotoquímico. Denomina-se de cromóforo o grupo químico responsável pela absorção de luz e pelos processos de iniciação da degradação fotoquímica. Existem dois tipos de cromóforos: intrínsecos e extrínsecos. Os cromóforos intrínsecos são grupamentos químicos da estrutura do polímero que passam por transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de onda compreendidas pelo espectro do sol ou da iluminação artificial, tornando o material polimérico sujeito a fotodegradação. Já os cromóforos extrínsecos são contaminações ou defeitos na cadeia que absorvem luz na região dos espectros acima citados. Por exemplo, o polietileno só tem ligações C-C e C-H que não produzem nenhuma transição eletrônica na região do espectro solar, ou seja, ele não absorve luz na região desse espectro e deveria ser foto estável. Então, com certeza, a degradação fotoquímica neste caso é resultado da presença de cromóforos extrínsecos. Os grupos químicos, presentes nos polímeros ou em suas contaminações, que comumente atuam como cromóforos são duplas ligações C=C conjugadas, anéis aromáticos e

a ligação C=O, ou seja, a presença desses grupos torna a macromolécula fotoquimicamente instável. A molécula no estado excitado pode retornar ao seu estado fundamental dissipando energia (com ou sem emissão de luz) ou ela pode sofrer uma reação fotoquímica. Nesse último caso, a macromolécula no estado excitado sofre uma cisão homolítica de uma ligação química localizada no cromóforo, resultando em dois macrorradicais livres. Outras maneiras de promover uma reação fotoquímica são por meio de iniciadores ou sensibilizadores. Um iniciador é uma molécula excitada que se decompõe em radicais livres e/ou reage com a macromolécula, dando início a degradação. Um sensibilizador é uma molécula excitada que transfere energia para o polímero, colocando a macromolécula em seu estado excitado. Durante a exposição a luz solar ou artificial, boa parte dela é refletida ou espalhada, sem nem mesmo penetrar no polímero. A profundidade de penetração da luz no material polimérico depende de seu comprimento de onda, mas nunca será maior do que alguns μm de espessura. Então, a degradação fotoquímica se caracteriza por ser um fenômeno localizado na superfície do material, logo é bastante afetado pela presença de oxigênio (DE PAOLI, 2008).

A iniciação da degradação por radiação de alta energia (radiólise), apesar de não ser tão evidente como os outros mecanismos de iniciação, acontece em várias utilizações dos polímeros (esterilização de implantes, equipamentos médicos e embalagens alimentícias, cura e vulcanização de polímeros e elevadas altitudes da indústria aeroespacial). Radiação de alta energia é qualquer tipo de radiação eletromagnética com energia quântica ou cinética consideravelmente maior do que a energia necessária para quebrar as ligações químicas presentes em polímeros. Logo, a exposição a essa energia sempre causará algum evento químico que resulta em espécies muito reativas que iniciam o processo degradativo, sem a necessidade de espécies absorvedoras para dar início às reações. Então, diferentemente da fotólise, a radiólise é não específica e acontece de maneira totalmente aleatória. Outra diferença é que a radiação de elevada de alta energia tem elevada capacidade de penetração. A radiação gama e os raios-X, que são radiações causadas por reações nucleares rápidas, são os principais tipos de radiação de alta energia (DE PAOLI, 2008).

Existe também a degradação por esforço mecânico (mecnólise). Nesse caso, reações químicas são induzidas por esforços de cisalhamento. Em intervenções como corte, serragem, furação, usinagem, moagem ou mastigação, a tensão aplicada ao polímero pode atingir a barreira de potencial para que ocorra o rompimento de ligações químicas. Para que a quebra das ligações químicas aconteça quando o polímero é submetido ao esforço mecânico devem ocorrer dois fatores: a quantidade de energia elástica fornecida e armazenada na macromolécula deve superar a energia da ligação química e o tempo de imposição do esforço

ao polímero tem que ser inferior ao tempo de relaxação em dada temperatura (os processos de relaxação competem com a quebra de ligações químicas, ao dissipar energia mecânica transferida para o material polimérico, e, no geral, apenas uma pequena parte da energia elástica absorvida pelo polímero gera quebra de ligações). Esse mecanismo de degradação é influenciado pelo grau de cristalinidade, morfologia, estado físico do material, modo e tempo de aplicação do esforço mecânico (DE PAOLI, 2008).

Por último, existe a degradação iniciada por agentes químicos (degradação química). Para que ela aconteça o polímero deve ser exposto a um agente agressivo que provoca o ataque químico e cisão das cadeias poliméricas. Existem os agentes externos de ataque químico ou agentes químicos internos ao polímero. O primeiro caso pode ser exemplificado por ataque químico por óleos lubrificantes, combustíveis, fluidos hidráulicos, óxidos metálicos, peças metálicas, conteúdo de embalagens, poluentes atmosféricos, soluções de lavagem e hidrólise. Já o segundo caso é representado por contaminações de polimerização, resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas dos monômeros, aditivos, mistura com produtos *off-grade*, cargas, entre outros (DE PAOLI, 2008).

Os mecanismos acima citados, de modo geral, desencadeiam a formação de radicais livres que dão início as reações radicalares já discutidas. Em vários casos, os polímeros estão sujeitos a situações em que os mecanismos de iniciação de degradação não atuam de forma isolada, mas sim de forma associada, tornando difícil individualizar as causas da degradação. Uma situação comum, por exemplo, é o processamento de polímeros por extrusão, injeção, fiação ou calandragem, em que o esforço mecânico e o aquecimento atuam juntos, favorecendo a cisão de ligações químicas, caracterizando a degradação termo-mecânica. Outro exemplo ocorre com os agentes químicos que, a princípio, não são agressivos, mas se tornam eficientes pró-degradantes se ativados por luz ou aquecimento, caracterizando a degradação foto-química e termo-química, respectivamente (DE PAOLI, 2008).

Então, a degradação de polímeros é, em geral, um evento multifatorial, que resulta em perda de propriedades físico-químicas de um polímero. Normalmente, nesse processo acontece cisão da cadeia polimérica e alteração da estrutura cristalina. (VIEIRA, 2010).

3.1.3 Influência da Cristalinidade na Degradação

No estudo da degradação, o grau de cristalinidade, expresso em porcentagem, é uma propriedade importante dos polímeros que deve ser levada em consideração. Os polímeros, em geral, formam sólidos com uma fase cristalina e outra amorfa. O conceito de grau de

cristalinidade está relacionado com a razão estequiométrica entre essas fases. Ele é controlado pela taxa de resfriamento durante o processamento e pelo uso de agentes nucleantes. O grau de cristalinidade interfere em várias propriedades finais do polímero como: propriedades mecânicas de tração e impacto, propriedades de difusão de gases e de líquidos e transparência a luz. A transparência a luz influencia na suscetibilidade do polímero a degradação fotoquímica, por interferir na interação da luz com o material. As reações de oxidação tendem a acontecer na superfície do polímero e em menor proporção no seu interior. Para que a oxidação aconteça nas camadas mais internas, o oxigênio deve difundir-se para dentro da massa polimérica. Como o coeficiente de difusão dos gases é maior na fase amorfa do que na fase cristalina, os polímeros com baixo grau de cristalinidade têm mais susceptibilidade à oxidação do que os polímeros com alto grau de cristalinidade, que tendem a oxidar somente na superfície. Alguns processos de degradação estão relacionados com a difusão de um líquido para o interior do polímero. Essa difusão depende não só da natureza química do líquido e do polímero, mas também da existência de volume livre na massa polimérica, e esse volume livre é influenciado pelo grau de cristalinidade (DE PAOLI, 2008).

3.2 Biodegradação de Polímeros

A biodegradação é conceituada como a degradação de um material orgânico ocasionada por atividade biológica, com destaque para a ação enzimática de microrganismos. (BRITO *et al.*, 2011). É um processo natural em que compostos orgânicos, que estão em contato com o meio ambiente, são transformados em compostos mais simples e redistribuídos por meio dos ciclos de elementos como o carbono, nitrogênio e enxofre (FONSECA, 2014).

Recentemente, as enzimas vêm se destacando na área de degradação biotecnológica de polímeros. Esses biocatalisadores atuam, de forma isolada ou associada a microrganismos, por exemplo, para catalisar a hidrólise de ligações éster em polímeros muito importantes industrialmente, como poliuretanos e poliésteres. As enzimas também podem agir como catalisadoras da oxidação de grupos funcionais, tornando polímeros sintéticos mais hidrofílicos e, assim, mais susceptíveis à degradação. Essas reações de hidrólise ou oxidação podem ocorrer tanto na cadeia principal quanto na cadeia lateral dos polímeros. Em geral, a ação das enzimas resulta em modificação de cristalinidade, orientação e morfologia dos polímeros (COSTA *et al.*, 2014).

As enzimas participam do processo de degradação biotecnológica, isoladas ou produzidas *in situ* por microrganismos. Então, a degradação biotecnológica pode ser dividida

em degradação enzimática e degradação biológica, respectivamente. Fungos filamentosos, leveduras e bactérias são muito utilizados tanto para a degradação biológica quanto como fonte de enzimas para a degradação enzimática de polímeros. A degradação biológica de polímeros é, de fato, catalisada pela ação de enzimas excretadas por microrganismos, mas a degradação enzimática é caracterizada por processos em que enzimas extracelulares, já isoladas das células, são utilizadas para obtenção de oligômeros e monômeros (biocatálise *in vitro*) (COSTA *et al.*, 2014).

A degradação enzimática acontece geralmente na presença de uma solução tamponada. A hidrólise, principalmente de poliésteres, resulta na disponibilização constante de grupamentos carboxila, o que pode diminuir significativamente o pH do meio. Então, para evitar ou retardar a desnaturação dos biocatalisadores, a manutenção do pH é necessária. Mas, como a maioria dos processos de degradação enzimática descritos na literatura são de longo prazo (da ordem de meses de duração), mesmo com a manutenção do pH, a tendência é que as enzimas percam suas atividades. Para que o processo de degradação enzimática prossiga, o ideal é a renovação do conteúdo enzimático do sistema periodicamente. Embora muitos autores abordem a degradação biotecnológica de polímeros por meio da degradação enzimática, o processo abordado neste trabalho é a degradação biológica ou biodegradação (COSTA *et al.*, 2014).

A degradação ocorre para todos os materiais plásticos, mas o mecanismo e a cinética de degradação variam. Como já apresentado, grande parte dos plásticos degrada por meio da quebra das cadeias poliméricas em condições de exposição à luz ultravioleta, oxigênio, calor, sob esforço mecânico, entre outros. Para que o mecanismo de degradação seja caracterizado como biodegradação devem haver microrganismos vivos. Eles consomem o polímero como fonte de alimento, a partir da fragmentação das cadeias poliméricas. Muitos plásticos biodegradáveis, entretanto, não são totalmente consumidos por microrganismos. Isso ocorre quando não há um ambiente adequado para sua decomposição. Então, esses polímeros nem sempre podem ser meramente descartados na natureza e o melhor destino para eles é a compostagem (VIEIRA, 2010).

A compostagem é um método que permite controle da decomposição biológica e transformação de materiais biodegradáveis em dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica estabilizada (adubo ou húmus). Quando polímeros compostáveis passam por esse processo, resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos não são remanescentes (BRITO *et al.*, 2011). A compostagem é um possível tratamento para recuperação orgânica de embalagens descartadas. Por meio da ação de microrganismos aeróbios que degradam as embalagens

biodegradáveis, a matéria orgânica do lixo é devolvida a natureza. Os resíduos obtidos podem ser coletados e tratados para obtenção de fertilizantes. O processo de compostagem acontece em condições controladas (FONSECA, 2014).

A natureza é representada por ambientes biológicos complexos, que variam entre áreas marítimas, solos, esgotos, adubos e outros ambientes, e que apresentam combinações distintas de microrganismos variados, com diferentes habilidades polímero-degradativas. Dessa forma, um mesmo polímero pode sofrer degradação total em um ambiente e degradação nula em outro. A característica de biodegradação do polímero depende, portanto, do meio em que ele está inserido. Então, o fundamental é que o polímero biodegrade no meio que será seu destino final após o descarte, e não necessariamente em qualquer outro meio (VIEIRA, 2010). Ou seja, a biodegradação de polímeros só acontece quando o material polimérico estiver em um ambiente biologicamente ativo e quando nesse meio biológico em que o material foi eliminado estiverem presentes os agentes biológicos responsáveis pela deterioração dessa substância. Os agentes biológicos responsáveis pela degradação biológica, então, consomem o polímero, sem deixar resíduo perigoso ou tóxico para o ambiente (FONSECA, 2014).

A biodegradação de um material acontece quando ele é fonte de nutriente para certo grupo de microrganismos (bactérias, fungos ou algas) existentes no meio onde o material será degradado e, então, transformado em materiais mais simples. No caso dos polímeros, é necessário que os microrganismos produzam as enzimas adequadas para catalisar a quebra de ligações químicas da cadeia principal, e, então, o material poderá ser utilizado como nutriente para que a colônia de microrganismos desenvolva. A vantagem é que os microrganismos, diferentemente de organismos mais desenvolvidos, podem se adaptar a diferentes fontes de nutrientes variando os tipos de enzimas que produzem. Condições adequadas de temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio são fundamentais para a biodegradação. A velocidade que o material é biodegradado depende da velocidade de crescimento da colônia de microrganismos. O tempo necessário para que a biodegradação evolua é uma variável fundamental a ser considerada. A escala de tempo adequada, em geral, é da ordem de semanas ou meses (DE PAOLI, 2008). Em muitos dos casos de biodegradação é evidenciado que a cinética desse bioprocessos é um gargalo para sua implementação, devido à extensa duração das reações (COSTA *et al.*, 2014).

Na biodegradação, o polímero e o microrganismo existem simultaneamente em um mesmo sistema reacional. A macromolécula é identificada por mecanismos de sinalização do microrganismo, mas nessa forma ela não pode ser interiorizada para a célula. Então, o microrganismo produz e excreta para o meio enzimas específicas para catalisar a degradação

da macromolécula e assim há a disponibilização de monômeros, que atuam como fonte de carbono e energia para o desenvolvimento do microrganismo. Biomassa microbiana, água e dióxido de carbono são comumente os principais produtos da degradação biológica de polímeros (COSTA *et al.*, 2014).

O processo de degradação biológica de polímeros é lento, possuindo uma fase lag (de latência) que dura aproximadamente 5 dias, podendo levar até 120 dias para que uma redução significativa na massa molar numérica média da macromolécula aconteça. Mas, quando comparada com as rotas químicas, a degradação biológica de polímeros ocorre, em geral, sob condições mais brandas de temperatura e pH (COSTA *et al.*, 2014).

Diferentemente da degradação por oxidação, a biodegradação não é um processo catalítico auto-acelerado. A biodegradação é uma reação passo a passo, em que cada passo corresponde ao rompimento aleatório de uma ligação química por meio da ação enzimática (DE PAOLI, 2008).

O processo de hidrólise enzimática é o mais importante para a biodegradação de polímeros (principalmente para os poliésteres). Ele comumente ocorre pela ação de enzimas hidrolíticas (hidrolases). As hidrolases são enzimas que catalisam a clivagem de ligações covalentes do substrato, na presença de água. A degradação completa de uma longa cadeia polimérica se dá em etapas, ou seja, nas etapas iniciais formam-se oligômeros, que podem, com um tempo consideravelmente mais longo de processo, ser hidrolisados em monômeros do polímero, que, no caso dos poliésteres são, em sua maioria, ácidos carboxílicos, álcoois e hidroxiácidos. Muitos polímeros biodegradáveis são poliésteres (COSTA *et al.*, 2014).

Acredita-se que existem enzimas-chave na biodegradação dos polímeros. A biodegradação de poliésteres, por exemplo, é catalisada por enzimas hidrolíticas, com destaque para esterases, lipases, proteases, glicosidades e fosfatases (COSTA *et al.*, 2014).

Na reação de hidrólise de poliésteres as enzimas que exercem papel principal são as lipases (DING, *et al.*, 2010). As lipases possuem atividade catalítica sobre a biodegradação de vários poliésteres e já foi comprovado que quanto maior a atividade das lipases mais eficiente é a hidrólise dos poliésteres. Os principais produtos dessa reação de degradação são oligômeros cíclicos, oligômeros lineares e monômeros (DING *et al.*, 2011).

Em algumas situações, é possível que não ocorra a hidrólise da cadeia polimérica por meio de reações convencionais catalisadas por hidrolases. Nesses casos, enzimas do tipo oxidorreduções podem atuar, degradando cadeias poliméricas por meio da incorporação de um ou dois átomos de oxigênio, resultando na formação de grupos álcool ou peroxil, que são mais susceptíveis à fragmentação (COSTA *et al.*, 2014).

A interação da enzima com a macromolécula (difusão ou adsorção da enzima na superfície do polímero), características físico-químicas do material polimérico (por exemplo, massa molar e área superficial), características da enzima (estruturais e cinéticas), fatores ambientais (pH e temperatura) e presença de ativadores ou inibidores no meio são fatores que interferem no processo de degradação biológica de polímeros. A concentração de enzimas também é um parâmetro importante para a biodegradação polimérica (COSTA *et al.*, 2014).

A estrutura química, a composição química, a hidrofiliicidade, a massa molar, a cristalinidade e a estrutura de fases e a temperatura de fusão são características poliméricas importantes para a biodegradação de polímeros, pois demonstram possuir bastante influência sobre os rendimentos das reações de degradação biológica (COSTA *et al.*, 2014). Entre todos os fatores acima especificados, a cristalinidade se destaca como o principal fator que afeta o processo de biodegradação (ADAMOPOULOU, 2012).

A morfologia do polímero, determinada pela presença e frequência da fase cristalina, tamanho, forma e número de cristalitos, desempenha uma função de destaque na determinação da taxa de biodegradação do polímero. Isso acontece porque as regiões amorfas presentes em polímeros são mais susceptíveis à hidrólise enzimática do que regiões cristalinas. Diversos estudos demonstram esse fato, revelando que a biodegradação inicia com a hidrólise rápida das regiões amorfas e posteriormente ocorre a degradação lenta das regiões cristalinas (COSTA *et al.*, 2014).

Estruturas cristalinas e redes moleculares muito organizadas ou com mobilidade restrita são desfavoráveis ao ataque enzimático, pois tornam mais restrito o acesso dos biocatalisadores à parte interna dos polímeros, e, no caso de poliésteres, reduzem a acessibilidade das enzimas às ligações éster (COSTA *et al.*, 2014).

Em geral, quanto mais amorfo um polímero for, maior será sua taxa de degradação. Regiões amorfas, menos ordenadas e menos empacotadas, favorecem a ação de enzimas e de microrganismos, logo degradam mais rapidamente do que as regiões cristalinas, onde os grupos hidrolisáveis são menos acessíveis. Ou seja, o ataque por microrganismos ocorre de maneira seletiva. A cristalinidade é favorecida por polímeros com unidades de repetição curtas, regulares e simétricas, portanto os polímeros com monômeros longos tem menor cristalinidade e, tendencialmente, sua taxa de degradação será maior (VIEIRA, 2010).

Ainda, quanto maior o grau de cristalinidade, mais difícil é a difusão da água pelas camadas do polímero (DE PAOLI, 2008). A água penetra em uma taxa maior e suas moléculas difundem-se mais facilmente em regiões amorfas do que em regiões cristalinas,

resultando em taxas de hidrólise e biodegradação maiores nas regiões amorfas (ADAMOPOULOU, 2012).

A taxa de biodegradação é também influenciada pela presença de ligações hidrolisáveis e pela presença de anéis aromáticos. As ligações amida, éster e ureia são hidrolisáveis. Polímeros que contêm essas ligações em sua estrutura química são, portanto, susceptíveis à degradação microbológica (VIEIRA, 2010).

Polímeros aromáticos tendem a se degradar mais lentamente do que polímeros alifáticos (VIEIRA, 2010). A cadeia polimérica deve ser suficientemente flexível para se ajustar ao sítio ativo da enzima, para que um polímero seja degradado por catálise enzimática. Por isso que, enquanto poliésteres alifáticos, flexíveis, são facilmente degradados por sistemas biológicos, os aromáticos, mais rígidos, como o poli(tereftalato de etileno) (PET), são, em geral, bioinertes (FONSECA, 2014).

A hidrofiliabilidade da cadeia polimérica é um fator que influencia na hidrólise enzimática de um polímero e, em geral, na sua biodegradação. A degradação por hidrólise pode ser facilitada pelo aumento da hidrofiliabilidade superficial do polímero, pois o ataque por microrganismos ocorre sempre na superfície polimérica (DE PAOLI, 2008).

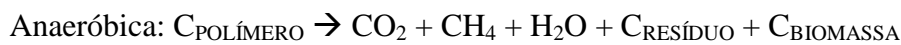
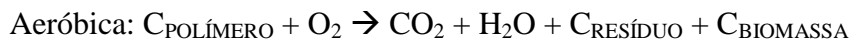
Uma maneira de melhorar a biodegradabilidade dos polímeros é por meio do aumento da sua hidrofiliabilidade. Para isso, segmentos hidrofílicos podem ser introduzidos na cadeia polimérica. Isso pode ser feito, por exemplo, por meio da adição de uma hidroxila. Essa incorporação aumenta a polaridade das moléculas, o que resulta em aumento do caráter hidrofílico, favorecendo assim o ataque biológico (COSTA *et al.*, 2014).

A temperatura de fusão dos poliésteres também possui forte influência sobre a biodegradação. Quanto maior a temperatura de fusão, mais lenta é a biodegradação do polímero (ADAMOPOULOU, 2012).

A formação de blendas ou compósitos de polímeros menos biodegradáveis com macromoléculas de ocorrência natural, como o amido e fibras vegetais, assim como a copolimerização, são estratégias que podem favorecer a biodegradabilidade. A copolimerização pode gerar polímeros com maior biodegradabilidade do que aqueles gerados por homopolimerização, pois a copolimerização, ao admitir a variação do comprimento do bloco sintetizado, permite melhor controle do grau de cristalinidade, da razão hidrofóbica/hidrofílica e das propriedades térmicas e mecânicas do polímero formado (COSTA *et al.*, 2014).

Portanto, como diversos parâmetros atuam em conjunto para determinar a susceptibilidade à biodegradação de certo polímero, polímeros diferentes possuem tendências diferentes à degradação microbológica (COSTA *et al.*, 2014).

A presença de oxigênio é um fator externo que influencia na biodegradação, determinando condições de aerobiose ou anaerobiose, com diferentes vias metabólicas e agentes oxidantes e redutores (COSTA *et al.*, 2014). A biodegradação pode ocorrer tanto na presença como na ausência de oxigênio, resultando em biodegradação aeróbica e anaeróbica respectivamente. Estes processos são representados pelas reações (BRITO *et al.*, 2011):



3.3 Polímeros Biodegradáveis

Biopolímeros, polímeros verdes e polímeros biodegradáveis possuem conceitos diferentes, mas inter-relacionados e todos representam alternativas para reduzir danos ambientais devido ao descarte inadequado de produtos plásticos. Biopolímeros são polímeros obtidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como milho, cana-de-açúcar, celulose e quitina, ao invés de serem provenientes do petróleo. As fontes renováveis possuem ciclo de vida menor do que fontes fósseis, como o petróleo, que leva milhares de anos para se formar. Impactos ambientais ocasionados pelos processos de extração e refino do petróleo, sua escassez e aumento contínuo de seu preço são fatores que contribuem com o crescente interesse por biopolímeros. Alguns biopolímeros, como o amido, o poli(ácido lático) (PLA) e o poli(hidroxibutirato) (PHB) apresentam grande potencial para substituir, em determinados usos, polímeros originados de fontes fósseis. Para superar limitações técnicas, blendas, compósitos e nanocompósitos envolvendo biopolímeros podem ser utilizados, objetivando melhorar propriedades como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas, permeabilidade a gases e taxa de degradação (BRITO *et al.*, 2011). Os biopolímeros podem ser de ocorrência natural, ou seja, provenientes diretamente da natureza, de origem animal ou vegetal, como amido e celulose, ou podem ser produzidos por meio de diferentes atividades de microrganismos, como PLA, poli(caprolactona) (PCL), poli(succinato de butileno) (PBS), e os poli(hidroxialcanoatos) (PHA), com destaque para o PHB, principal membro da família dos PHAs (FONSECA, 2014).

Então, biopolímeros são aqueles gerados a partir de fontes renováveis e são comumente biodegradáveis e atóxicos. São produzidos por sistemas biológicos ou

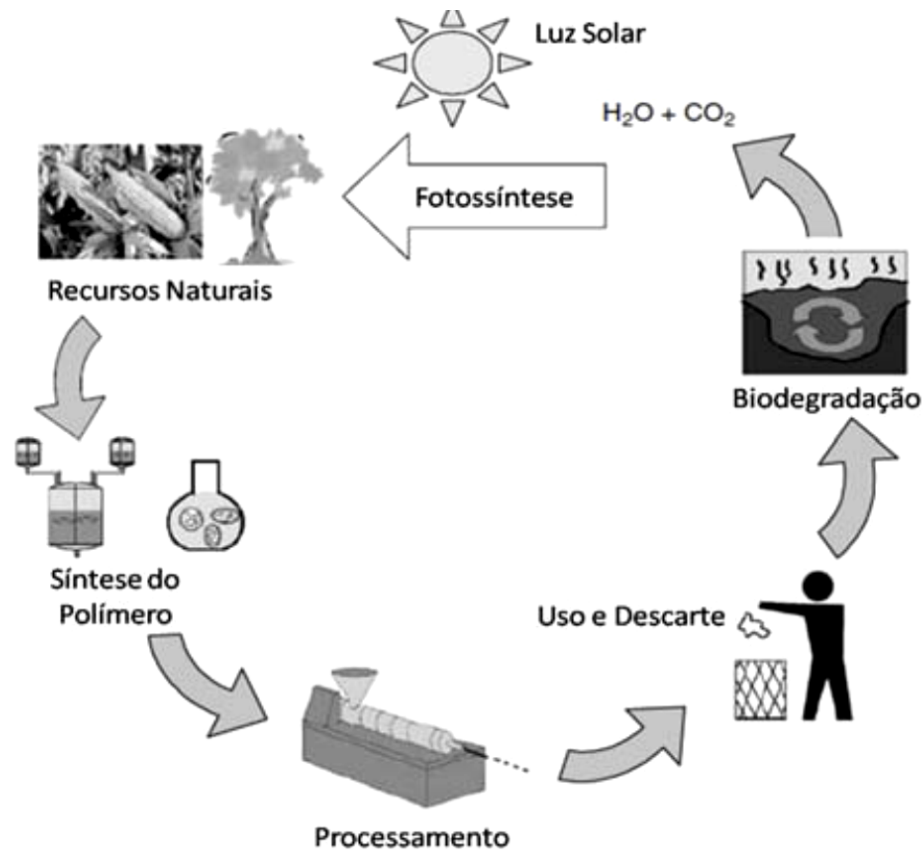
sintetizados quimicamente a partir de matéria prima natural (açúcar, amido, gorduras e óleos naturais) (CARVALHO, 2011).

Polímero verde define o polímero que, devido a avanços tecnológicos, também pode ser obtido por meio de matéria-prima de fontes renováveis, mas que originalmente é obtido a partir de matéria-prima de fontes fósseis. Então, o adjetivo verde é usado para distinguir esses polímeros. Por exemplo, existem o poli(etileno) verde (PE verde) e o policloreto de vinila verde (PVC verde), que possuem características iguais aos polímeros provenientes de fontes fósseis. Como são obtidos de fontes renováveis, o PE e o PVC verde são classificados como biopolímeros, mas nenhum deles é biodegradável (BRITO *et al.*, 2011).

ASTM (*American Society for Testing and Materials*), Norma D883 (*Standard Terminology Relating to Plastics*), define polímeros biodegradáveis como aqueles que a degradação é consequência principalmente da ação de microrganismos, como fungos, bactérias e algas de ocorrência natural. Recentemente o interesse por esses polímeros tem aumentado devido à tendência de desenvolvimento de novos produtos de menor impacto ambiental (VIEIRA, 2010).

O tempo para que os polímeros biodegradáveis sejam consumidos pode variar de semanas a meses, a depender do quão favorável é a condição ambiental para que a biodegradação aconteça. Os polímeros biodegradáveis podem ser biopolímeros provenientes de fontes renováveis, mas também podem ser obtidos de fontes fósseis (petróleo) ou da mistura entre biomassa e petróleo. Os polímeros biodegradáveis mais conhecidos que também podem ser obtidos por meio do petróleo são poliamidas, poliésteres e poliesteramidas. Entretanto, dentre os polímeros biodegradáveis, os que mais se destacam são os provenientes de fontes renováveis, devido à possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado, como ilustrado na Figura 2, e de balanço favorável de dióxido de carbono (CO₂) após compostagem. Além disso, eles possuem menor impacto ambiental relacionado à sua síntese (BRITO *et al.*, 2011).

Figura 2 – Ciclo de vida ideal dos polímeros biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis.



Fonte: BRITO *et al.*, 2008.

Polímeros biodegradáveis podem ser de ocorrência natural ou sintética. Alguns polímeros naturais são extremamente biodegradáveis, mas outros demoram muito tempo para biodegradar. Um exemplo é a madeira, que é um produto natural composto essencialmente de celulose e lignina. Alguns tipos de madeira, como o eucalipto, biodegradam facilmente, mas outros tipos, como a sequóia, gastam séculos para biodegradar no meio ambiente. Para a madeira biodegradar, necessariamente, duas condições devem ser cumpridas simultaneamente: ela deve ser exposta às enzimas que degradam seus principais componentes, celulase e ligninase, e também às condições ambientais favoráveis para o crescimento dos microrganismos que produzem essas enzimas. Essas mesmas condições devem ser cumpridas para que um polímero sintético seja biodegradável, ou seja, ele deve estar em contato com microrganismos que o utilizam como nutriente, em condições que favoreçam a proliferação dos mesmos (DE PAOLI, 2008).

Tendencialmente, a ação dos microrganismos sobre os polímeros sintéticos é mais limitada do que em polímeros naturais, então, o uso de misturas de polímeros naturais com

polímeros sintéticos vem aumentando, já que a ação dos microrganismos sobre os polímeros de origem natural é, em geral, mais eficiente (VIEIRA, 2010).

Os polímeros bioabsorvíveis podem ser considerados biodegradáveis, uma vez que eles são absorvidos pelo organismo, por meio da degradação por hidrólise, na mesma escala de tempo em que o tecido é regenerado. Entretanto, seu processo de biodegradação não envolve a ação de microrganismos. Os polímeros bioabsorvíveis são muito usados em aplicações médicas, como, suturas, implantes e fixações ósseas (parafusos e placas). O PLA é o polímero comercial mais utilizado para esses fins (DE PAOLI, 2008).

Outras aplicações para polímeros biodegradáveis estão principalmente no setor de embalagens descartáveis, mas também no setor agrícola, onde pode-se citar usos em encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas, recobrimento de plantações e contenção de encostas para evitar erosão (DE PAOLI, 2008). De qualquer forma, o setor de embalagens destaca-se como o principal emprego dos materiais poliméricos biodegradáveis, uma vez que o grande volume de embalagens diariamente descartado pode ser compostado e degradado após seu rejeito (VIEIRA, 2010).

Os materiais biodegradáveis aplicáveis como embalagens descartáveis devem possuir as seguintes características: processáveis pelos métodos industriais convencionais de materiais plásticos (geralmente extrusão seguida de sopro) e preço competitivo em comparação com os polímeros usados tradicionalmente para a produção destas embalagens. O polímero deve ser compatível com os microrganismos presentes no meio em que será descartado. Como a maioria dos microrganismos tem enzimas que são hidrolases (catalisam a reação de hidrólise), o material tipicamente deve ser hidrolisável para ser biodegradável. Então, em geral, poliésteres aromáticos são resistentes à biodegradação, e os poliésteres alifáticos e as poliamidas, são consideravelmente biodegradáveis (DE PAOLI, 2008).

Os poliésteres se destacam dentre os compostos de alta massa molar que apresentam biodegradabilidade. Isso acontece principalmente porque as estruturas desses materiais são atacadas com certa facilidade por microrganismos por meio de hidrólise, ou seja, os poliésteres biodegradáveis possuem ligações ésteres hidrolisáveis. Os poliésteres podem ser classificados em dois grupos: poliésteres alifáticos e poliésteres aromáticos. Poliésteres aromáticos como o PET possuem propriedades mecânicas excelentes e resistem bem ao ataque de microrganismos. Por outro lado, os poliésteres alifáticos são, em sua maioria, biodegradáveis, mas exibem propriedades mecânicas inferiores, limitando suas aplicações (VIEIRA, 2010).

Existem algumas estratégias que permitem a obtenção de polímeros biodegradáveis. Uma delas é a introdução de um co-mônômero biodegradável em um copolímero, como, por exemplo, copolimerização de poliamida com um aminoácido. Variados polímeros biodegradáveis já foram sintetizados por meio desse método e alguns são produzidos em larga escala. Um exemplo típico é o Ecoflex fabricado pela BASF, poliéster que resulta da polimerização por condensação de ácido tereftalático, butanodiol e caprolactama. Esse polímero pode ser processado por extrusão sopro para a produção de filmes finos e transparentes (DE PAOLI, 2008).

Este poliéster biodegradável, o Ecoflex, ainda é utilizado para fabricação do Ecobras, que é um composto termoplástico biodegradável obtido a partir da blenda do Ecoflex e um polímero vegetal (amido de milho). O resultado é um plástico biodegradável que tem em sua composição pelo menos 50% de matéria-prima de fonte renovável. O Ecobras cumpre os requisitos da norma ASTM D6400 (*Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities*), que mede a biodegradação por meio de conversão do carbono em CO₂, água e biomassa, presença de metais pesados no produto, toxicidade residual do material durante a biodegradação e o desempenho do adubo produzido em ensaio de crescimento de plantas. Portanto, ele possui o selo “Compostable” concedido pelo BPI (*Biodegradable Products Institute*). O Ecobras contribui com o equilíbrio do ciclo do carbono, pois o período de consumo, descarte e decomposição do produto é balanceado em relação ao tempo de produção de sua matéria-prima. Em poucos meses e em condições de compostagem, os microrganismos do solo realizam biodegradação completa do material, transformando-o em água, CO₂ e biomassa. Além de ser ambientalmente favorável, o Ecobras pode ser processado em equipamentos tradicionais de transformação e permite aditivação (VIEIRA, 2010).

Outra estratégia para obter polímeros biodegradáveis é por meio da engenharia genética, utilizando bactérias que produzem termoplásticos biodegradáveis. Variando-se o tipo de nutriente para a bactéria é possível controlar as propriedades do material resultante. O PHB é fabricado por esse método e pode ser processado pelos métodos tradicionais de processamento de artefatos poliméricos, entretanto esse polímero ainda não é competitivo no mercado de embalagens descartáveis devido aos elevados custos envolvidos em sua produção (DE PAOLI, 2008).

O PHB é formado por monômeros de 3-hidroxi-butanato, e então, pertence ao grupo dos PHAs com monômeros com menor número de átomos de carbono. Logo, no estado sólido, o PHB é um material semicristalino com elevado grau de cristalinidade, devido à sua

estereoregularidade. Ele é o PHA melhor caracterizado e o que mais comumente é acumulado por bactérias. O PHB possui propriedades termoplásticas e, portanto, pode ser moldado ou transformado em filme. Possui possíveis aplicações em diversas áreas como agricultura, setor de embalagens e, por ser biocompatível, também no setor médico-veterinário, para fabricação de suturas, suportes de culturas de tecido para implantes, encapsulamento de fármacos para liberação controlada. (FONSECA, 2014).

Os PHAs e o PLA são exemplos de polímeros biodegradáveis que possuem aplicações comerciais. Ambos possuem ligações químicas do tipo éster, que podem ser rompidas por hidrólise (DE PAOLI, 2008).

PHA é o termo dado ao grupo de poliésteres produzidos por microrganismos a partir de diversos substratos de carbono. Dependendo desse substrato e do metabolismo do microrganismo, diferentes monômeros e, conseqüentemente, diferentes polímeros e copolímeros são formados. Suas propriedades oferecem potencial para substituição de polímeros não degradáveis como o polietileno e o polipropileno. Muitos microrganismos, em situação de excesso de fontes de carbono e ausência de pelo menos um nutriente indispensável para seu crescimento (N, P, Mg, Fe), assimilam e armazenam essas fontes de carbono para consumo futuro. Os PHAs são materiais lipídicos acumulados por vários microrganismos na presença abundante de fontes de carbono. As fontes de carbono são assimiladas e transformadas bioquimicamente em unidades de hidroxialcanoatos. Essas unidades são polimerizadas por meio da ação de uma enzima, a PHA sintase, e armazenadas na forma de inclusões insolúveis em água. O polímero é acumulado no citoplasma das células bacterianas em forma de grânulos, atingindo até 90% de sua massa em base seca. O isolamento desse polímero resulta em um termoplástico semicristalino (BRITO, *et al.*, 2011).

Já foram listados mais de 100 diferentes monômeros que formam os PHAs em variadas bactérias. Essa diversidade monomérica é vantajosa, pois permite a síntese de polímeros com propriedades diversificadas. A depender da unidade monomérica, os membros desta família de biopolímeros termoplásticos podem ser desde plásticos rígidos a plásticos flexíveis com boas propriedades de impacto. O microrganismo e o substrato escolhidos para a produção dos PHAs tem grande impacto no custo de fabricação deles. O ideal é que as cepas tenham elevada velocidade de crescimento, que possam utilizar substratos de pequeno custo e que tenham alto fator de conversão de substrato em produto. A cepa produtora, para que seja rentável, deve ser capaz de acumular pelo menos 60% de sua massa celular em polímero. O custo elevado de produção dos PHAs está muito relacionado ao processo de extração do polímero (FONSECA, 2014).

Atualmente, a grande maioria das aplicações de PHAs são estudos em desenvolvimento ou produções piloto de pequeno porte. As possíveis áreas de utilização de destaque são embalagens e aplicações médicas. Seu mercado potencial ainda inclui utilidades domésticas, eletrodomésticos, eletroeletrônicos, agricultura e estabilização do solo, adesivos, tintas, revestimentos e aplicações terapêuticas. A principal desvantagem do PHA na sua utilização como *commodity* é seu alto custo de fabricação quando comparado ao custo dos polímeros derivados do petróleo. Portanto, os PHAs, em geral, ainda não têm condições de concorrer com plásticos convencionais, como polipropileno e poliestireno, embora várias possibilidades venham sendo estudadas para reduzir seu custo de produção. Uma possibilidade são as plantas transgênicas que produzem grandes quantidades de PHAs e podem eventualmente tornar seu preço similar ao dos plásticos convencionais. O uso dos PHAs no campo da medicina, que é uma aplicação de ponta, não é prejudicado seu pelo custo de produção, portanto os PHAs são usados para confecção de tecidos e administração de medicamentos (BRITO, *et al.*,2011).

Já o PLA é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, produzido por meio da polimerização do ácido láctico obtido de fontes naturais renováveis contendo amido: milho, trigo, cana-de-açúcar, beterraba e batata (BRITO, *et al.*,2011).

Além de ser obtido por via biotecnológica (fermentação microbiológica do amido), o PLA também pode ser sintetizado por via química a partir de matérias-primas como etileno e acetileno, provenientes do petróleo. Devido ao aumento, nos últimos anos, da demanda do mercado por produtos produzidos naturalmente, a via microbiológica tem se destacado. (FONSECA, 2014).

O PLA apresenta transparência elevada com baixo grau de cristalinidade, então, o PLA é um forte candidato para a produção de filmes orientados biaxialmente, embalagens termoformadas e garrafas conformadas por injeção sopro. Outras utilizações possíveis do PLA são na confecção de fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas, filmes para agricultura dentre outras. As propriedades do PLA permitem com que ele seja comparado a alguns polímeros obtidos de fontes fósseis, com destaque para, elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem. O PLA é semelhante ao PET em diversos aspectos. Quando comparado com outros poliésteres alifáticos biodegradáveis, como PBS, PHB e PCL, o PLA possui propriedades térmicas e mecânicas superiores (BRITO, *et al.*,2011).

O PLA já possui um grande número de aplicações como graxa, lubrificante, embalagens, pinos cirúrgicos, linhas de sutura e, recentemente, recebeu aprovação para sua

utilização em sistemas de liberação controlada de drogas, devido sua baixa toxicidade. Então, o PLA possui condições crescentes de competir com os polímeros *commodities* e com o PET. O PLA é relativamente hidrofóbico, mas instável em condições úmidas e sofre biodegradação com formação de produtos atóxicos (VIEIRA, 2010).

Os polissacarídeos são os biopolímeros mais abundantes, sendo exemplos: celulose, quitina e amido. O amido é a maior reserva de carboidratos em plantas. Ele é seguramente um dos materiais mais versáteis com potencial para uso em polímeros. Dentre as possibilidades estão: ele pode ser convertido em substâncias como etanol, acetona e ácidos orgânicos para a obtenção de polímeros sintéticos, ele pode ser usado para produção de biopolímeros por meio de processos fermentativos e ainda pode ser hidrolisado e usado como monômero ou oligômero. Ele também pode ser enxertado com vários reagentes para fabricar novos materiais poliméricos, pode ser usado como carga em outros polímeros e como termoplástico. O amido termoplástico é um material amorfo ou semicristalino formado pelo amido plastificado. O amido termoplástico apresenta como vantagens baixo custo, habilidade para ser processado em equipamentos convencionais de termoplásticos e capacidade de ser modificado ou misturado a outros polímeros para melhor suas propriedades e processabilidade. O amido destinado para aplicações industriais é comumente extraído de sementes de cereais (milho, trigo, e arroz), de tubérculo (batata) e de raízes (mandioca) (BRITO, *et al.*,2011).

O amido é formado por dois polímeros: a amilose, de cadeia linear, representando aproximadamente 20% em massa da composição e a amilopectina, de cadeia ramificada, representando cerca de 80% em massa da composição (FONSECA, 2014).

Amidos extraídos de diferentes fontes são quimicamente similares, mas a proporção dos polissacarídeos amilose e amilopectina que o constituem é o ponto crítico que determina diferenças de massa molar, distribuição de massa molar, grau de ramificação, dentre outros. O amido tem sido utilizado para fabricação de espumas, filmes, sacolas, produtos moldados e termoformados e itens de higiene pessoal (BRITO, *et al.*,2011).

A combinação de matrizes poliméricas biodegradáveis e reforços de fibras naturais representa a classe de materiais menos agressiva ao meio ambiente, portanto vêm recebendo destaque como objeto de estudo e sua aceitação pela sociedade, principalmente para aplicações descartáveis, é crescente (VIEIRA, 2010).

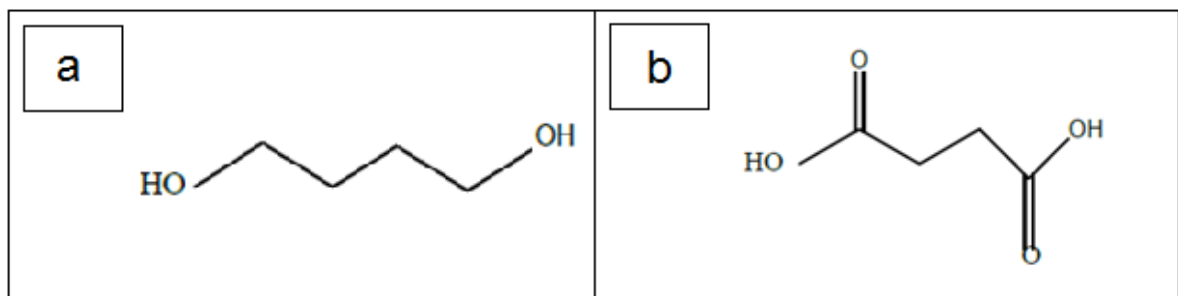
O mercado dos polímeros biodegradáveis ainda é iniciante, principiante no Brasil, mas uma produção em larga escala deve ser esperada. As principais dificuldades que devem ser superadas para impulsionar o aumento da produtividade dos polímeros biodegradáveis são: o nível de consciência da necessidade e das vantagens da utilização destes polímeros, que no

Brasil é ainda muito baixo, e o seu custo e desempenho, que, no geral, ainda deixam a desejar quando comparados com as resinas convencionais (BRITO, *et al.*, 2011).

3.4 Poli (Succinato de Butileno) (PBS)

O PBS é um polímero que possui boa biodegradabilidade e por isso, juntamente com outras propriedades favoráveis, vem atraindo interesse crescente, tanto na indústria quanto no meio acadêmico (ADAMOPOULOU, 2012). Ele possui excelente capacidade de ser processado e boas propriedades mecânicas (LIU *et al.*, 2009). Ele ainda possui estabilidade térmica até 200 °C (ou seja, boa resistência térmica) e resistência química a solventes e outros produtos químicos. O PBS representa, portanto, uma boa opção para a produção de materiais biomédicos, filmes agrícolas, embalagens, espumas e também materiais para a indústria automobilística. Sua síntese química ocorre por meio da policondensação do 1,4-butanodiol com o ácido succínico (Figura 3). Esses monômeros podem ser de origem renovável, ou seja, podem ser biomonômeros. Esse fato permite que o PBS apresente menor custo de produção em relação a produtos similares obtidos a partir de monômeros derivados do petróleo (FERREIRA *et al.*, 2014). Tanto o ácido succínico quanto o butanodiol podem ser produzidos a partir de fontes petroquímicas ou por rotas biológicas. O interesse é que, cada vez mais, o bio-ácido succínico e o bio-butanodiol sejam utilizados, objetivando reduzir o consumo de matérias-primas não renováveis derivadas do petróleo (ADAMOPOULOU, 2012).

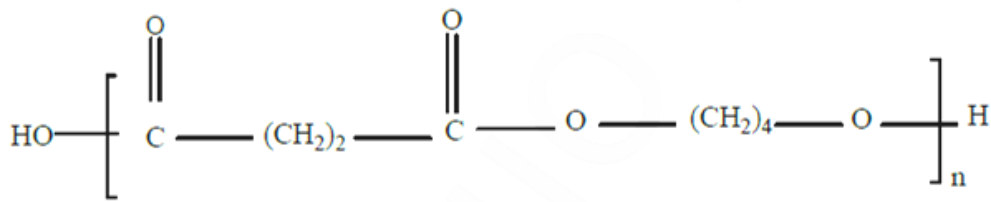
Figura 3 - Substâncias que dão origem ao PBS: (a) butanodiol e (b) ácido succínico.



Fonte: ADAMOPOULOU, 2012.

O PBS pertence à família dos poliésteres biodegradáveis. É um polímero branco, termoplástico e semi-cristalino. Possui densidade de aproximadamente 1,25 g/cm³. A unidade de repetição do PBS está mostrada na Figura 4 (ADAMOPOULOU, 2012).

Figura 4 - Unidade de repetição do PBS.



Fonte: ADAMOPOULOU, 2012.

As propriedades térmicas do PBS, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de distorção térmica (HDT) e temperatura de degradação afetam seu processamento, suas propriedades e suas aplicações. Sua temperatura de fusão (T_m) varia de 90 °C a 120 °C, mais precisamente, de 112 °C a 116 °C para o homopolímero e essa temperatura depende, principalmente, do peso molecular e do histórico térmico do material. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) varia de -45 °C a -10 °C. Essas temperaturas podem ser determinadas pela análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A Termogravimetria (TGA) do PBS revela que esse polímero apresenta perda de massa de 5, 50 e 90% nas temperaturas aproximadas de 325 °C, 400 °C e 424 °C, respectivamente, mas isso não significa que esse polímero é termicamente estável até 325 °C. O comportamento térmico do PBS é praticamente o mesmo tanto em nitrogênio, quanto no ar (ADAMOPOULOU, 2012).

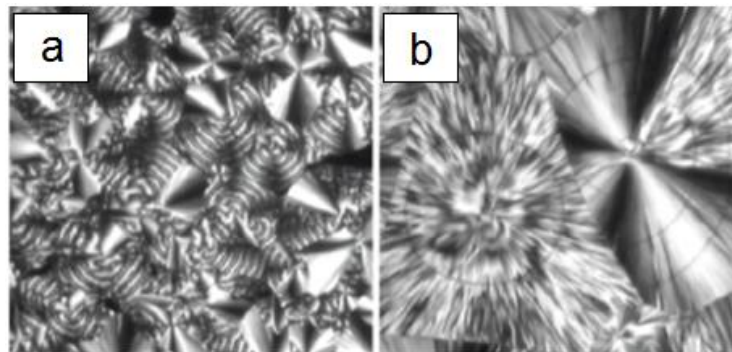
HASSAN *et al.* (2013), ao estudar as propriedades térmicas do PBS, realizou os ensaios de TGA e DSC. A curva de TGA obtida indica uma única região de perda de massa, correspondente ao processo de decomposição térmica do PBS, com temperaturas de início e de fim de, aproximadamente, 350 °C e 500 °C, respectivamente. Já a curva de DSC indica a temperatura de fusão do PBS de, aproximadamente, 110 °C (HASSAN *et al.*, 2013).

As análises de TGA e DSC para o PBS também foram feitas por WU *et al.* (2014). A análise de TGA mostra que o PBS apresenta perda de massa de 5% na temperatura de 367,5 °C e perda de massa de 10% na temperatura de 381,4 °C. A maior taxa de perda de massa é notada na temperatura 422,2 °C. A curva de TGA obtida apresenta uma única região de perda de massa, entre as temperaturas de, aproximadamente, 350 °C e 500 °C. A temperatura de cristalização do PBS, extraída a partir da curva de resfriamento do DSC, é de 88,0 °C e a temperatura de fusão, extraída a partir da curva do segundo aquecimento do DSC, é de 113,8 °C (WU *et al.*, 2014).

Por ser um poliéster semi-cristalino, as propriedades mecânicas do PBS, como limite de resistência a tração, resistência ao impacto e flexibilidade, assim como sua

biodegradabilidade e seu grau transparência dependem do seu grau de cristalinidade e da sua estrutura cristalina. O comportamento de cristalização do PBS varia com a temperatura de cristalização, sendo que a temperatura de cristalização (T_c) do PBS varia de 70 °C a 100 °C. O tamanho e a morfologia dos esferulitos variam bastante com a temperatura de cristalização, mas o grau de cristalinidade total não varia muito com essa temperatura, como pode ser verificado na Figura 5 (ADAMOPOULOU, 2012).

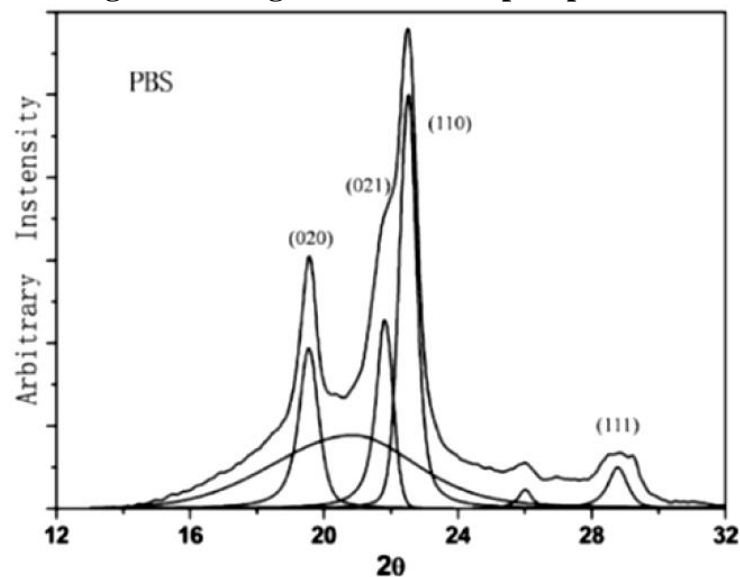
Figura 5 - PBS cristalizado a (a) 70 °C e a (b) 90 °C.



Fonte: ADAMOPOULOU, 2012.

A análise de Difração de Raios-X (DRX) revela que a estrutura cristalina do PBS resulta em picos para 2θ igual a, aproximadamente, 19,6°, 21,5°, 22,5° e 28,8°, correspondendo às deflexões (020), (021), (110) e (111) respectivamente, como indicado na Figura 6 (ADAMOPOULOU, 2012).

Figura 6 - Diagrama de DRX típico para PBS.



Fonte: ADAMOPOULOU, 2012.

As propriedades mecânicas do PBS são similares as das polioleofinas, como o PE. O PBS tem boa resistência à tração e rigidez e dureza moderadas. Em termos mecânicos, pode ser considerado um polímero tipicamente resistente. Em comparação com o poli (ácido láctico) (PLA), o PBS pode ser caracterizado como um material duro e resistente. Quando comparado com o poli (succinato de etileno) (PES), o PBS possui menor módulo de elasticidade, maior limite de resistência à tração e maior alongamento na ruptura (ADAMOPOULOU, 2012). A Tabela 1 fornece valores das propriedades mecânicas de um filme fabricado a partir do PBS comercializado sobre o nome Bionolle 1001, da marca Showa Denko. O filme exibe excelentes propriedades mecânicas, similares às propriedades de um filme de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). Showa Denko foi a primeira empresa a produzir o PBS com propriedades comercialmente interessantes, em 1993. Desde então, a empresa, que é uma das maiores produtoras de PBS, vem fornecendo o Bionolle 1001 ao mercado e melhorando seu desempenho. Recentemente, a empresa tem realizado grandes contribuições para a construção de uma sociedade cada vez mais sustentável, por meio do desenvolvimento do composto de PBS e amido e também do desenvolvimento do Bionolle 1001 fabricado a partir de biomônômeros (SHOWA DENKO, 2015).

Tabela 1 - Propriedades do filme de Bionolle 1001.

Propriedade	Massa Inicial (g)
Limite de Escoamento	31 MPa
Tensão de Ruptura	62 MPa
Alongamento Total	660%
Módulo de Young	470 MPa
Resistência ao Impacto	24 kJ/m

Fonte: SHOWA DENKO, 2015.

No caso da adição de cargas ao PBS, as propriedades mecânicas vão variar de acordo com os seguintes fatores: tipo, volume, tamanho e formato da carga e o grau de adesão entre a carga e a matriz polimérica, sendo que a baixa compatibilidade entre cargas e o PBS resulta em perda de propriedades mecânicas. O aditivo mais comumente adicionado ao PBS é o

amido, que aumenta a suscetibilidade do PBS ao ataque de microrganismos, porém afeta negativamente suas propriedades mecânicas (ADAMOPOULOU, 2012).

A copolimerização, quando realizada em proporções adequadas, pode ser utilizada como um método para melhorar o desempenho mecânico do PBS. Mas, quando monômeros aromáticos são incorporados na cadeia principal do PBS para melhorar suas propriedades, a redução na taxa de biodegradação é notada (ADAMOPOULOU, 2012).

A influência da reciclagem nas propriedades mecânicas do PBS depende do número de vezes que o material foi reprocessado, assim como das condições que ele foi submetido durante seu uso. Mas, de maneira geral, a repetição do processamento resulta em um efeito negativo na resistência do PBS. Quando submetido a ciclos de aquecimento e resfriamento, congelamento e descongelamento e umidificação e secagem, é possível que haja a formação de trincas no PBS (ADAMOPOULOU, 2012).

As propriedades mecânicas e térmicas (resistência ao calor) do PBS permitem que ele seja utilizado em uma vasta gama de aplicações, por meio da fabricação de produtos via processamento por técnicas convencionais envolvendo fusão. Dentre os polímeros biodegradáveis, o PBS é o que possui melhor processabilidade, ou seja, o PBS pode ser processado por equipamentos e métodos convencionais como injeção, extrusão e processos de sopro para a fabricação de diversos produtos. A escolha e viabilidade de certo tipo de processamento depende de fatores como qual o produto final desejado e sua aplicação e a viscosidade e, conseqüentemente, a massa molar do PBS. Portanto, cada *grade* de PBS possui peculiaridades em seu processamento. A processabilidade de um polímero depende de sua estabilidade térmica, viscosidade e taxa cristalização. A estabilidade térmica do PBS é sensível à presença de água, à presença, mesmo que residual, de ácidos carboxílicos terminais e à estrutura molecular da cadeia polimérica (ADAMOPOULOU, 2012).

As aplicações do PBS, no geral, estão associadas às áreas de agricultura, pesca, silvicultura, engenharia civil, medicina, embalagem e outras áreas em que o descarte do material após seu uso é um problema (ADAMOPOULOU, 2012).

A Tabela 2 revela como o volume total de PBS produzido no ano de 2003 foi distribuído entre suas principais aplicações, assim como a distribuição prevista para 2020. É importante notar que, para os próximos anos, é esperado um aumento significativo no volume de PBS destinado para a fabricação de embalagens (ADAMOPOULOU, 2012).

Tabela 2 - Distribuição das principais aplicações do PBS.

Setor	% do total produzido (2003)	% do total produzido (expectativa para 2020)
Embalagem	25	57,5
Construção	5	7,5
Agricultura	50	15
Transporte	10	10
Mobília	4	5
Aplicações Elétricas e Eletrônicas	2	5
Utensílios Domésticos	4	5
Total	100	100

Fonte: ADAMOPOULOU, 2012.

Na agricultura, a principal propriedade do PBS que o torna apto para ser aplicado neste ramo é sua biodegradabilidade. É fundamental que o critério de biodegradabilidade esteja aliado a um tempo de vida útil suficiente para a ação do produto. É muito comum que o amido esteja associado ao polímero para esse tipo de uso. O PBS pode ser utilizado para liberação controlada de pesticidas e nutrientes, condicionamento do solo, cobertura de sementes e proteção de plantas. Filmes de PBS podem ser utilizados como capas que conservam a umidade, reduzem o ataque por pragas e aumentam a temperatura do solo, auxiliando no crescimento das plantas. Por fim essas capas são degradadas pelo próprio ambiente, evitando os custos relacionados à sua remoção e contribuindo para melhorar a qualidade do solo (ADAMOPOULOU, 2012).

Na pesca, o PBS pode ser utilizado para fabricação de cordas e redes (ADAMOPOULOU, 2012).

No setor de embalagens, é fundamental que as características das embalagens biodegradáveis atendam às necessidades de preservação do item embalado e suportem as condições de armazenagem do produto, conservando-o. Então, o grande desafio é que embalagens biodegradáveis possuam propriedades favoráveis à embalagem tão boas quanto as propriedades dos polímeros comuns tradicionalmente utilizados para esse fim. A maioria das embalagens consumidas atualmente não é renovável nem de origem natural. O uso do PBS

representa um avanço nesse sentido, sendo que ele pode ser utilizado para fabricação de sacolas, filmes e embalagens rígidas compostáveis. O PBS possui baixa temperatura de selagem, o que também é favorável para seu uso em embalagens. No caso de embalagens que entram em contato direto com o alimento, deve ser tomado um cuidado especial para que substâncias perigosas provenientes do polímero não contaminem a comida ou a bebida. Portanto, nesses casos, deve ser utilizado, por exemplo, um *grade* purificado do polímero, de forma que haja menos oligômeros de PBS remanescentes que possam migrar para a superfície do alimento, resultando em contaminação. Alimentos estragados que estão embalados em embalagens biodegradáveis permitem que o conjunto seja destinado diretamente para a compostagem, sem a necessidade da separação embalagem e conteúdo, outro ponto positivo desse tipo de embalagem (ADAMOPOULOU, 2012).

O PBS possui potencial para ser utilizado em aplicações médicas por atender a três condições fundamentais: ser biocompatível, ser bioabsorvível e possuir resistência mecânica adequada para fim. Caso o PBS apresente biocompatibilidade insuficiente, ele pode ser submetido ao tratamento por plasma para melhorar essa propriedade. O PBS pode ser aplicado para realizar o reparo de ossos e cartilagens. Ele também é utilizado em blendas para a fabricação de instrumentos médicos (ADAMOPOULOU, 2012).

Devido a questões ambientais e o consequente crescimento do mercado de plásticos biodegradáveis, é esperado que a demanda por PBS cresça continuamente. O PBS representa uma alternativa para substituição de plásticos comuns, pois ele possui potencial para substituir o politereftalato de etileno (PET), o polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de alta densidade (PEAD) em diversas aplicações, porém algumas limitações técnicas de processamento, propriedade e disponibilidade ainda inviabilizam essas substituições (ADAMOPOULOU, 2012).

3.5 Processo de Biodegradação do PBS

O PBS pode sofrer degradação por hidrólise não enzimática, processo em que o rompimento de ligações é impulsionado apenas pela presença de água. Ele também pode sofrer degradação por hidrólise enzimática, processo em que a reação de hidrólise é catalisada por enzimas. Essas formas de degradação consistem em métodos potenciais para a recuperação de monômeros do PBS após seu uso, ou seja, são métodos de reciclagem química. A hidrólise enzimática também ocorre por meio de enzimas disponibilizadas por microrganismos, quando o polímero e os microrganismos coexistem em um ambiente natural

favorável para essa reação (composto, solo úmido, lodo, água do mar, dentre outros). Nesse caso, o PBS degrada por biodegradação. Esses tipos de degradação do PBS são diferentes, mas envolvem mecanismos similares, portanto, são, em geral, influenciados pelos mesmos fatores (ADAMOPOULOU, 2012).

Uma diferença importante, entretanto, é que na degradação por hidrólise (enzimática e não enzimática) que não envolve microrganismos há a liberação de monômeros para o meio, o que afeta o pH da solução, sendo, então, o pH um importante parâmetro de controle nesse processo. Em uma solução tamponada de pH 13, o PBS revela uma perda de massa de 3% a 8% em 9 dias, mas em uma solução tamponada de pH 7,2 o PBS registra menos de 10% de perda de massa em 9 semanas. No caso da biodegradação, os oligômeros e monômeros disponibilizados são absorvidos pelos microrganismos, logo o pH do meio não varia significativamente (ADAMOPOULOU, 2012).

Devido ao enorme consumo de plástico nos últimos anos, surgiram preocupações ambientais em relação ao descarte desses materiais, ao acúmulo de resíduos plásticos em aterros e *habitats* naturais e à contaminação de ambientes e seres vivos por substâncias químicas provenientes dos polímeros. O PBS representa, nesse contexto, uma opção atraente por possuir excelente biodegradabilidade em ambientes naturais como solos, rios e mares e também em solo de compostagem. Ele também sofre combustão completa por fogo sem a liberação de gases tóxicos. O PBS degrada em um ambiente natural devido à ação de fungos e bactérias. Isso ocorre devido à presença de ligações éster hidrolisáveis na cadeia principal do PBS, onde atua o principal mecanismo de biodegradação, que consiste na quebra dessas ligações pela ação de enzimas provenientes de microrganismos e de fatores ambientais como temperatura, umidade, pH e luz solar, resultando na formação de moléculas menores (oligômeros, dímeros e monômeros). Essas moléculas menores são transportadas para o interior das células dos microrganismos para serem utilizadas como fonte de carbono e energia. Os principais produtos resultantes desse processo são: CO₂, H₂O, CH₄ e biomassa microbiana (ANANKAPHONG *et al.*, 2015).

O PBS pertence, então, ao grupo de poliésteres alifáticos que se destacam porque, pela ação de microrganismos e enzimas, em um ambiente de compostagem, podem ser degradados em CO₂ e H₂O. Mas, em condições de uso, são estáveis (FERREIRA *et al.*, 2014).

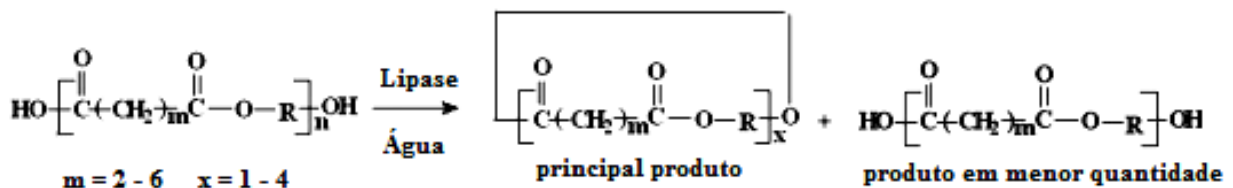
Os microrganismos *Aspergillus versicolor*, *Penicillium*, *Bacillus*, *Thermopolyspora* são capazes de degradar o PBS, sendo que a biodegradação mais extensa é observada com a linhagem de *A. versicolor*, considerando uma análise qualitativa (COSTA *et al.*, 2014).

A degradação do PBS é verificada pela ação de enzimas do tipo lipases, cutinases e esterases (COSTA *et al.*, 2014).

Estudos já mostraram a ação de lipases disponibilizadas pelos microrganismos *Rhizopus delemar*, *Rhizopus arrhizus*, *Rhizopus orizae*, *Rhizopus niveus*, *Mucor miehei*, *Pseudomonas sp.*, *Aspergillus níger* e *Chromobacterium viscosum* na hidrólise enzimática do PBS (ADAMOPOULOU, 2012).

A Figura 7, para $m = 2$ e $R = (CH_2)_4$, revela a degradação da macromolécula de PBS em unidades cíclicas e lineares de menor massa molar (DING *et al.*, 2011):

Figura 7 - Reação de degradação do PBS catalisada por enzimas.



Fonte: DING *et al.*, 2011.

A biodegradação do PBS já foi avaliada quando catalisada por linhagens selvagem e mutadas do fungo filamentosso *Penicillium oxalicum*, e a modificação da estrutura do polímero foi acompanhada por meio da análise de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nesse contexto, foi verificado que a degradação se iniciou pelas regiões amorfas do polímero, seguindo para as regiões cristalinas centrais e, por fim, atingiu as regiões cristalinas periféricas (COSTA, *et al.*, 2014)

Estudos sobre a degradação biológica do PBS permitiram concluir que existe uma correlação entre a taxa de biodegradação do polímero e seu grau de hidrofilicidade e de cristalinidade. Também, é possível concluir que a incorporação de átomos de oxigênio na função éter aumenta consideravelmente a biodegradabilidade do polímero (COSTA, *et al.*, 2014).

LIU *et al.* (2009) avaliou a biodegradabilidade do PBS por meio de amostras desse material enterradas em um solo de compostagem de composição bem definida e com umidade e temperaturas controladas. A biodegradabilidade foi quantificada por meio do cálculo de perda de massa das amostras removidas do solo a cada 30 dias, até que se completassem 180 dias. Para 30 dias de experimento foi verificado, aproximadamente, 4% de perda de massa. O experimento permitiu verificar perda de massa crescente com o passar dos dias, como resultado da evolução da biodegradação, com aproximadamente 7%, 12%, 17% e 25% de

perda de massa para 60, 90, 120 e 150 dias de ensaio de biodegradação, respectivamente, até que ao final de 180 dias foi apurado 30% de perda de massa (LIU *et al.*, 2009).

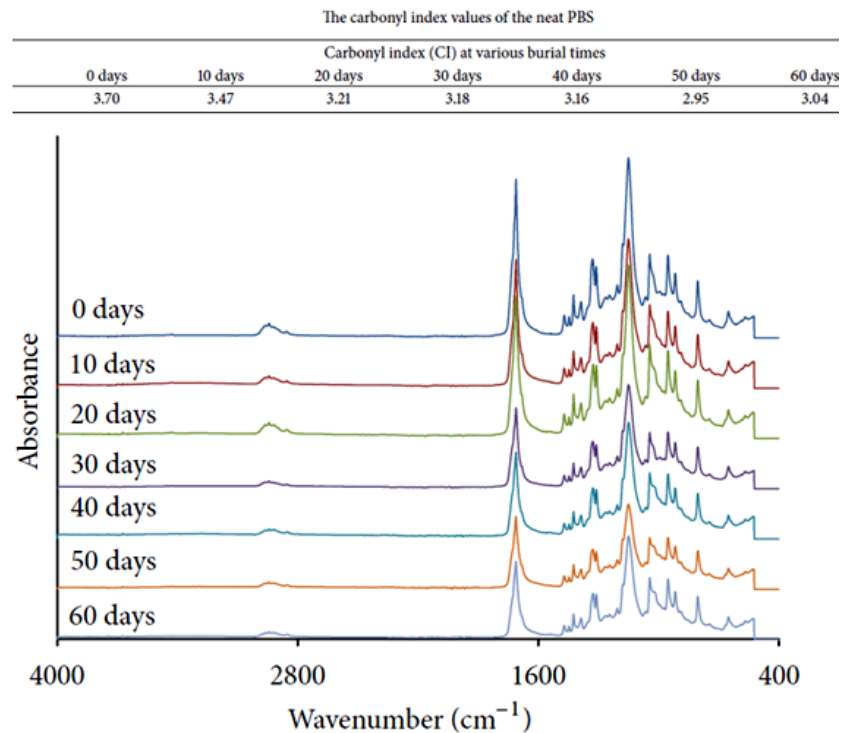
ANANKAPHONG *et al.* (2015) analisou a biodegradabilidade do PBS por meio de amostras desse material enterradas em solo agrícola de pH 6,69, contendo 0,35% de nitrogênio, 0,10% de fósforo e 1,37% de potássio. O ensaio teve duração total de 60 dias e o vaso, contendo o solo e as amostras de PBS, foi mantido em um ambiente aberto, mas sem incidência direta de luz ultravioleta. A cada 48 horas, foram adicionados ao vaso 500 mL de água para controlar umidade. A cada intervalo de 10 dias, amostras foram coletadas, limpas, secas a 60 °C por 6 horas e avaliadas quanto: aparência física, perda de massa, estrutura química e propriedades mecânicas de flexão. As propriedades mecânicas de flexão não sofreram mudanças significativas, porém a ocorrência de biodegradação fica evidenciada pelas análises de perda de massa e de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Ao final de 60 dias desse ensaio de biodegradação foi notado aproximadamente 0,70% de perda de massa (ANANKAPHONG *et al.*, 2015).

A estrutura química das amostras de PBS foi analisada por FTIR. Foi calculado o índice de carbonila (IC) utilizando a Equação 1, onde I_{1712} é intensidade da banda de número de onda 1712 cm^{-1} , que representa a vibração do grupo carbonila da ligação éster, e I_{1420} é a intensidade da banda de número de onda 1420 cm^{-1} (banda de referência), que representa a vibração do grupo metil (ANANKAPHONG *et al.*, 2015).

$$IC = \frac{(I_{1712})}{(I_{1420})} \quad (1)$$

Foi notado, em geral, o decréscimo do IC com o passar do tempo de ensaio de biodegradação. Esse resultado confirma mudanças na estrutura química do PBS em decorrência da hidrólise das ligações éster, e consequente redução de grupos carbonila que pertencem à ligação éster. As curvas de FTIR e os valores de IC obtidos com a evolução da biodegradação estão apresentados na Figura 8 (ANANKAPHONG *et al.*, 2015).

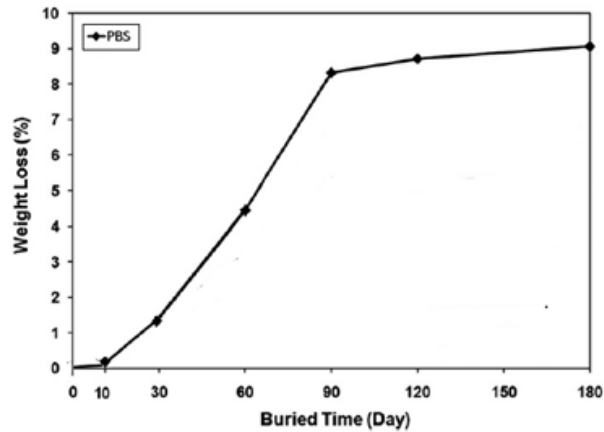
Figura 8 - Acompanhamento da biodegradação por análise FTIR e índice de carbonila.



Fonte: ANANKAPHONG *et al.*, 2015.

PHUA *et al.* (2012) conduziu um ensaio de biodegradação em solo de compostagem formado por casca de árvore, matéria orgânica, areia e umidade. Amostras de PBS foram enterradas neste solo, de pH 7.46, contendo 0,89% de nitrogênio, 4,76% de fósforo e 0,32% de potássio. O solo e as amostras foram mantidos em uma câmara fechada, livre de qualquer radiação ultravioleta. O ensaio foi realizado à temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de 60% a 70%. Água foi fornecida constantemente ao sistema, para que a umidade do solo fosse mantida. Para caracterização do PBS exposto a esse ambiente, amostras foram removidas do solo com 10, 30, 60, 90, 120 e 180 dias de ensaio, lavadas em água destilada e secas em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ até que o peso constante fosse atingido. A cada etapa do ensaio de biodegradação as amostras foram avaliadas quanto a perda de massa e os resultados encontrados estão na Figura 9. Ao final de 180 dias desse ensaio de biodegradação, as amostras de PBS sofreram aproximadamente 9% de perda de massa (PHUA *et al.*, 2012).

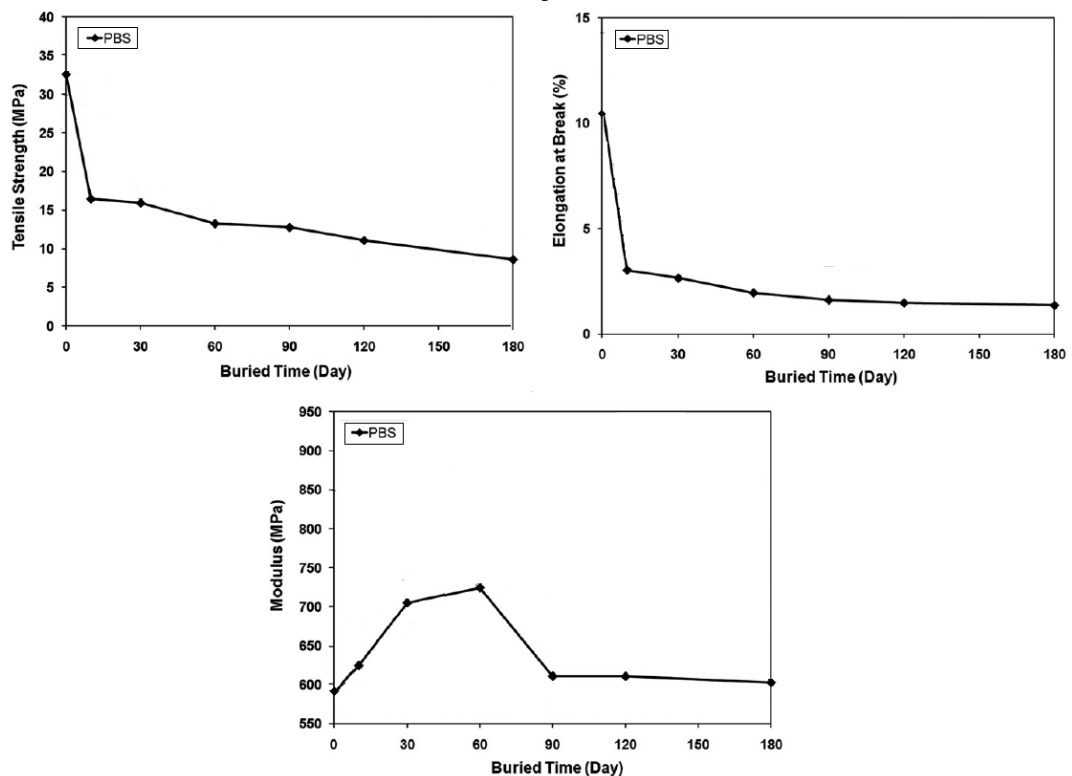
Figura 9 - Acompanhamento da perda de massa de amostras de PBS enterradas em solo de compostagem.



Fonte: PHUA *et al.*, 2012.

As propriedades mecânicas de tração das amostras de PBS, em função do tempo de biodegradação, foram avaliadas e os resultados estão na Figura 10 (PHUA *et al.*, 2012).

Figura 10 - Acompanhamento da biodegradação por meio das propriedades mecânicas de tração.



Fonte: PHUA *et al.*, 2012.

O limite de resistência à tração e o alongamento total reduziram consideravelmente com a ocorrência de biodegradação. O módulo de elasticidade inicialmente sofre um aumento, provavelmente devido ao efeito de fragilização com o início da degradação. Mas, com o

seguimento da biodegradação, ele reduz continuamente, indicando degradação severa (PHUA *et al.*, 2012).

Após os 180 dias de ensaio de biodegradação em solo de compostagem, PHUA *et al.* (2012) analisou as populações de microrganismos presentes nas amostras. As bactérias predominantemente identificadas foram *Bacillus sp.*, *Ammoniphilus sp.*, e *Cupriavidus sp.* É frequentemente reportado na literatura que a bactéria *Bacillus sp.* utiliza o PBS como fonte de carbono, causando sua biodegradação, porém não há registro dessa mesma atividade para as bactérias *Ammoniphilus sp.*, e *Cupriavidus sp.* Dentre as bactérias que tem sua atividade na biodegradação do PBS reportada estão: *Bacillus stearothermophilus*, *Microbispora rosea*, *Excellospora japonica*, *Excellospora viridilutea*, *Penicillium chrysogenum*, *Bacillus pumilus*, *Acidovorax delafieldii* e *Aspergillus versicolor* (PHUA *et al.*, 2012).

PHUA *et al.* (2012) também quantificou a liberação de dióxido de carbono, como evidência da ocorrência de biodegradação aeróbica do PBS. Para isso, utilizou aparato específico e comparou a quantidade de CO₂ liberada pela mistura de solo de compostagem e amostra de PBS com a quantidade de CO₂ liberada apenas pelo solo (branco). Como resultado, foi obtida uma curva com a quantidade de CO₂ liberada, acumulada com o passar do tempo. A tangente para cada ponto dessa curva indica a velocidade com que a biodegradação ocorre. Foi verificado, assim, que a taxa de biodegradação é consideravelmente maior para os primeiros 90 dias de biodegradação (PHUA *et al.*, 2012).

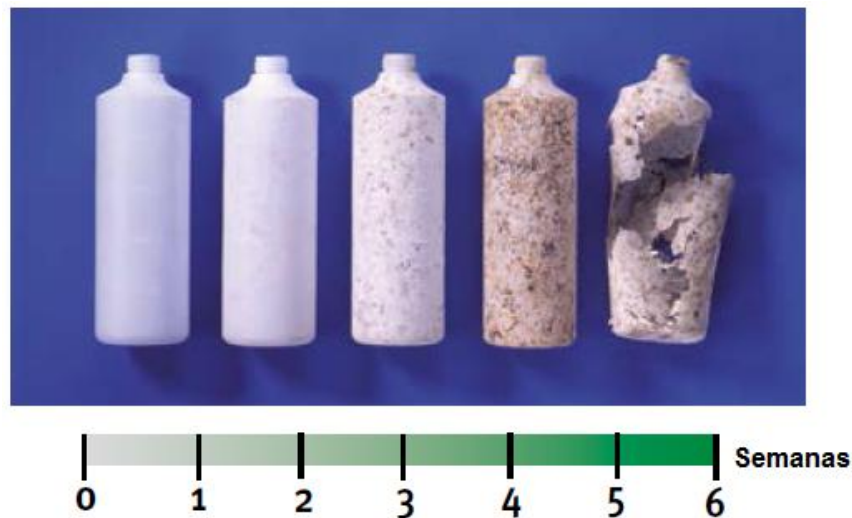
A taxa de biodegradação varia de acordo com os diferentes meios naturais em que ela ocorre. Para o PBS e seus copolímeros, em geral, a biodegradação é mais rápida em lodo do que em solo natural, por exemplo. A forma e o tamanho da amostra de PBS também influenciam na velocidade com que a biodegradação acontece. A massa molar e, conseqüentemente, a viscosidade do PBS são outros fatores que determinam sua taxa de biodegradação. O PBS com viscosidade e massa molar menores possui maior biodegradação do que aquele com viscosidade e massa molar maiores. Após 12 semanas de biodegradação em lodo, o PBS com viscosidade menor apresentou perda de massa de aproximadamente 80%, enquanto que o PBS com massa molar maior apresentou perda de massa de aproximadamente 16% (ADAMOPOULOU, 2012).

A taxa de biodegradação do PBS também é dependente da orientação molecular da amostra. Um filme e uma fibra de PBS foram submetidos à degradação por ação de lípases liberadas pelo microrganismo *Pseudomonas cepacia*. A fibra de PBS possui uma taxa de degradação consideravelmente menor do que o filme de PBS. Após 2 semanas de ensaio (as amostras foram incubadas com as enzimas a 50 °C em pH de 6), a fibra de PBS apresentou

perda de massa de aproximadamente 6%, enquanto que o filme de PBS apresentou perda de massa de aproximadamente 76% (ADAMOPOULOU, 2012).

A Figura 11 mostra, por meio de análise visual, a ocorrência de biodegradação em solo de compostagem, a 45 °C, com o PBS de nome comercial Bionolle 1001, da marca Showa Denko, que possui certificado de compostabilidade (SHOWA DENKO, 2015).

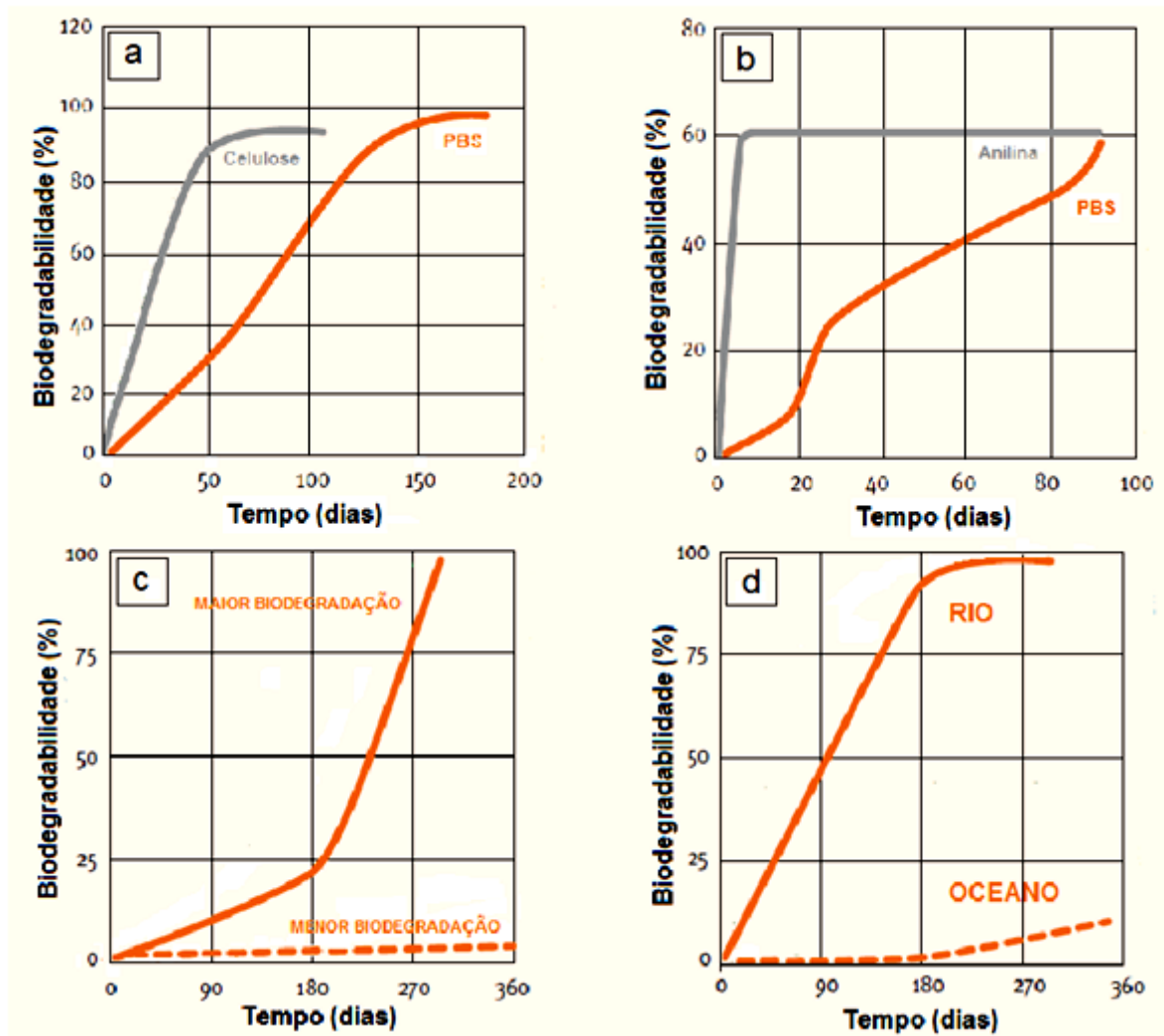
Figura 11 - Biodegradação do PBS em solo de compostagem.



Fonte: SHOWA DENKO, 2015.

Já a Figura 12 mostra a evolução da biodegradação desse mesmo tipo de PBS (Bionolle 1001) em diferentes ambientes. A biodegradação foi calculada a partir da perda de massa. Na situação (a), é possível acompanhar a biodegradação do PBS em condição controlada de compostagem e comparar o processo de biodegradação do PBS com o da celulose. Já na situação (b), a biodegradação do PBS ocorre em um ambiente padronizado de lodo e o processo de biodegradação do PBS é comparado com o da anilina. Tanto na situação (a), quanto na (b), foi observado cerca 60% de biodegradação com 90 dias de ensaio. Nas situações (c) e (d), é possível acompanhar a biodegradação do PBS em condições de solo natural e água natural, respectivamente. Na situação (c), a velocidade de biodegradação depende da temperatura, umidade, fertilidade do solo, dentre outros fatores. Para essa situação amostras de PBS foram testadas em diferentes localidades, então, o gráfico registra os resultados extremos, ou seja, o resultado de maior e de menor biodegradação obtidos. Já na situação (d), a velocidade de biodegradação depende das condições da água e da quantidade de nutrientes nela presente. Neste caso, então, o gráfico registra os resultados de biodegradação obtidos para o teste realizado em rio e em oceano (SHOWA DENKO, 2015).

Figura 12 - Biodegradação do PBS em diferentes ambientes.



Fonte: SHOWA DENKO, 2015.

Os copolímeros de PBS também revelam biodegradabilidade, porém a capacidade deles de biodegradarem em maior ou menor escala depende da composição do copolímero e da presença de comonômeros aromáticos. Unidades aromáticas não são tão susceptíveis a biodegradação quanto unidades alifáticas, então, em copolímeros alifáticos-aromáticos de PBS, a taxa de biodegradação diminui com o aumento da quantidade de comonômeros aromáticos. Exemplos de copolímeros de PBS biodegradáveis são o poli (succinato-co-adipato de butileno) (PBSA), o poli (succinato de butileno-co-succinato de etileno-co-tereftalato de etileno) (PBEST) e o poli (succinato-co-tereftalato de butileno) (PBST). Dentre eles, o PBSA se destaca, pois é o copolímero de PBS com menor grau de cristalinidade e que, portanto, exibe maior biodegradabilidade. O PBSA é formado principalmente por regiões amorfas, então, possui desempenho mecânico inferior ao do PBS (menor limite de escoamento e menor tensão de ruptura), como resultado de sua baixa cristalinidade. Mas, o

alongamento na ruptura do PBSA, em geral, é maior do que do PBS, devido à presença de grupos mais flexíveis na estrutura da macromolécula (ADAMOPOULOU, 2012). O PBSA também é comercializado pela Showa Denko, sob o nome comercial Bionolle 3001 (SHOWA DENKO, 2015).

3.6 Avaliação e Testes de Biodegradação

Quando é afirmado que determinado material polimérico é biodegradável é muito importante examinar em qual norma, método ou procedimento está baseada essa informação (DE PAOLI, 2008).

A literatura descreve diversas estratégias para o acompanhamento da biodegradação. Em geral, essas estratégias se fundamentam no monitoramento do crescimento de microrganismos, da liberação de CO₂, das propriedades e do consumo do polímero (BRITO *et al.*, 2011).

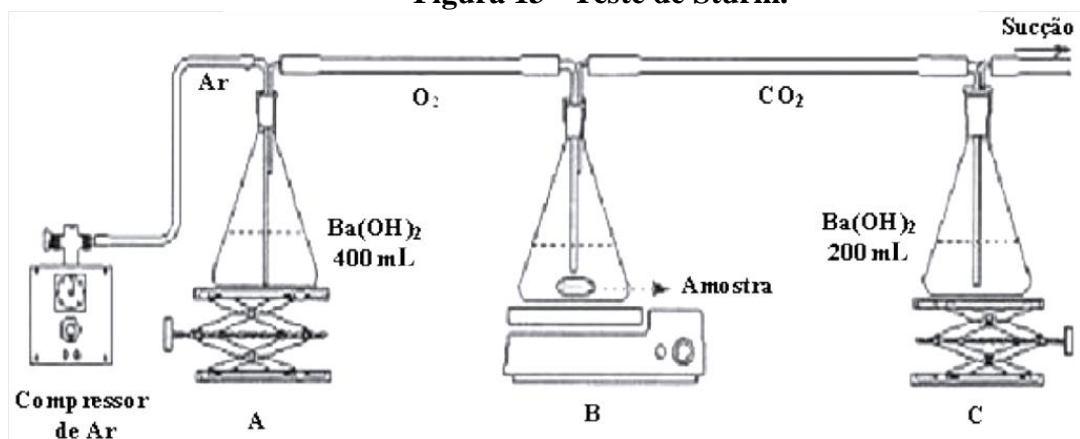
A seguir estão detalhadas algumas dessas estratégias. Para avaliar a velocidade de crescimento da colônia de microrganismos em contato direto com o polímero, os microrganismos potencialmente causadores de biodegradação são isolados, amostras do polímero são colocadas em solução contendo esses microrganismos e a velocidade da biodegradação é determinada pela velocidade de desenvolvimento dos microrganismos (BRITO *et al.*, 2011).

O teste de biodegradabilidade pode ser feito observando o crescimento da colônia de microrganismos em um meio de agar-agar que contém todos os nutrientes necessários para a reprodução do microrganismo e o polímero deve ser a fonte de carbono. O teste é feito a 28-30 °C, com umidade relativa de 85% e com uma colônia padrão de microrganismos. A mistura de microrganismos tipicamente usada nesse tipo de teste é composta por fungos (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomicum globosum*, *Penicillium funiculosum*, *Pullularia pullulana*) e bactérias (*Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus Cereus*, *Coryneformes bacterium*, *Bacillus sp.*, *Streptomicetaceae*). A duração do teste é de 3 semanas e a biodegradabilidade dos materiais é classificada em função da área recoberta pelo crescimento da colônia: grau 1 (1 a 10% coberto), grau 2 (10 a 30% coberto), grau 3 (30 a 60% coberto) e grau 4 (60 a 100% coberto). Assim, os polímeros enquadrados no grau 4 são considerados 100% biodegradáveis (DE PAOLI, 2008).

Já para medir a velocidade de liberação de CO_2 , o polímero é colocado em solução ou solo propício a biodegradação e a liberação de CO_2 em função do tempo é medida, representando a velocidade da biodegradação do polímero (BRITO *et al.*, 2011).

A produção de CO_2 em função do tempo pode ser avaliada por meio do Teste de Sturm (VIEIRA, 2010). Nesse caso, o monitoramento da produção de CO_2 é realizado por meio de um sistema composto por um compressor de ar, um reator (B) e dois recipientes, um colocado antes (A) e outro depois (C) do reator, contendo 400 e 200 mL, respectivamente, de solução de hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), todos conectados por mangueiras (Figura 13). As soluções de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ são preparadas dissolvendo-se 4,8 g e 3,2 g do reagente em 400 mL e 200 mL de água destilada, respectivamente, para o primeiro e último recipientes. No reator são colocados 200 mL do meio de crescimento dos microrganismos e a amostra polimérica e após 24 horas de agitação, na ausência de contaminação, a cultura mista de microrganismos é introduzida. A cada 12 horas, a solução $\text{Ba}(\text{OH})_2$ do último recipiente (C) deve ser substituída por uma nova solução e o conteúdo substituído deve ser filtrado sob vácuo. Por retrotitulação com ácido clorídrico, 1 molar, a quantidade de CO_2 produzida na biodegradação e coletada no último recipiente é calculada por cálculos estequiométricos. Para esse ensaio, a título de comparação, pode ser feito também o branco, cujo procedimento é idêntico ao descrito acima, mas ocorre na ausência de material polimérico (VINHAS *et al.*, 2007).

Figura 13 - Teste de Sturm.



Fonte: VINHAS *et al.*, 2007.

A avaliação da biodegradação por meio da produção de CO_2 também pode ser feita por um aparelho de análise de degradação microbiana oxidativa (MODA). Este aparelho, de escala laboratorial, é capaz de avaliar a biodegradabilidade aeróbica de plásticos e outros materiais em condições controladas de compostagem, por meio da análise de dióxido de

carbono liberado. O ensaio ocorre a 58 °C e sob um fluxo de ar livre de CO₂ de 10 mL/min. A amostra que terá sua biodegradabilidade testada e o solo de compostagem são misturados e colocados no recipiente de reação (A). O solo de compostagem sem a amostra também é testado em outro recipiente de reação (B), para a determinação da sua atividade de respiração. A quantidade de CO₂ produzida é determinada medindo-se o peso da coluna de absorção de CO₂. A taxa de biodegradação (%biodegradação) é determinada pela Equação 2, em que CO₂ (A) é massa de CO₂ produzida no recipiente A, CO₂ (B) é massa de CO₂ produzida no recipiente B (branco) e CO₂ (teórico) é massa de CO₂ que teoricamente seria produzida em caso de 100% de biodegradação da amostra (CALABIA *et al.*, 2013).

$$\%biodegradação = \frac{CO_2(A) - CO_2(B)}{CO_2(teórico)} \times 100\% \quad (2)$$

E o valor de CO₂ (teórico) é dado pela Equação 3, em que M_{amostra} é a massa da amostra, C(monômero) é o número de carbonos presente no monômero do polímero, MM (CO₂) é a massa molar do CO₂ e MM (monômero) é a massa molar do monômero da amostra (CALABIA *et al.*, 2013).

$$CO_2(teórico) = \frac{M_{amostra} \times C(monômero) \times MM(CO_2)}{MM(monômero)} \times 100\% \quad (3)$$

Além da produção de CO₂, o consumo de O₂ também é um parâmetro que pode ser utilizado para analisar a biodegradação. Para medir o consumo de O₂ utiliza-se um manômetro e um recipiente fechado contendo um conjunto de microrganismos, meio inorgânico e o polímero que se deseja avaliar, e a quantidade de O₂ consumida pode ser calculada e comparada com a obtida para um recipiente contendo apenas o conjunto de microrganismos e o meio inorgânico (VIEIRA, 2010).

Para avaliar a biodegradação por meio de propriedades poliméricas, elas devem ser medidas antes e depois da degradação. Propriedades comumente medidas são: temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de fusão (Tm), entalpia de fusão (ΔHm), massa molar numérica média (Mn), índice de polidispersidade (PD), perda de massa e capacidade de absorção de água (COSTA *et al.*, 2014). A hidrólise enzimática é tradicionalmente acompanhada de perda de massa e erosão superficial (ADAMOPOULOU, 2012).

Nas primeiras fases da biodegradação, em que ela é restrita a superfície do substrato, o peso molecular e a distribuição de peso molecular não são afetados significativamente. Mas, a evolução da biodegradação tipicamente resulta em diminuição da massa molar, e conseqüentemente, perda de resistência mecânica, uma vez que a resistência à tração é muito sensível a variações de massa molar. Logo, a resistência à tração pode ser utilizada como evidência direta para indicar a ocorrência de degradação (ADAMOPOULOU, 2012).

O uso de compostagem, solo ou aterro sanitário simulado para analisar a biodegradação consiste em enterrar o polímero em condições controladas de temperatura, pH, umidade e disponibilidade de oxigênio e avaliar a alteração em uma ou mais propriedades das amostras em função do tempo de enterramento. A cada intervalo de tempo pré-determinado, amostras do polímero são desenterradas e analisadas, por exemplo, por microscopia, ensaios mecânicos, Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e em relação à variação massa. Tais análises tornam possível detectar a evolução da biodegradação com o tempo (BRITO *et al.*, 2011). O índice de fluidez e a massa molar também podem ser analisados como indícios de biodegradação (DE PAOLI, 2008).

Em alguns estudos, a biodegradabilidade de polímeros é determinada por meio do cálculo de perda de massa de amostras do material que permaneceram enterradas em um solo de compostagem por algum intervalo de tempo pré-determinado. O experimento de LIU *et al.* (2009), já mencionado anteriormente neste trabalho, utilizou um solo composto por 20% de água, 20% de substância orgânica, 30% de folhas podres, 5% de ureia e 5% de outros (serragem, folhas de papel já usadas) para esse fim. As amostras poliméricas foram enterradas neste solo, a temperatura foi mantida entre 28 e 32 °C e água foi fornecida constantemente para manter o solo úmido. A cada 30 dias (até que se completasse 180 dias) uma amostra foi desenterrada, lavada com água, seca a 60 °C pelo tempo necessário para atingir peso constante e pesada. A perda de massa (P_{perda}) foi calculada, então, pela fórmula mostrada na Equação 4, em que $P_{inicial}$ é o peso da amostra antes de ser enterrada e P_{final} é o peso da amostra após ela ser desenterrada (LIU *et al.*, 2009):

$$P_{perda} = \frac{P_{inicial} - P_{final}}{P_{inicial}} \times 100\% \quad (4)$$

Ensaio bem similar foi realizado por VIERA (2010), baseando-se nas normas ASTM D6003 (*Standard Test Method for Determining Weight Loss From Plastic Materials Exposed to Simulated Municipal Solid-Waste (MSW) Aerobic Compost Environment*) e ASTM G160

(*Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial*). Para simular um ambiente de aterro sanitário, de umidade controlada, foi utilizado um solo orgânico, que atende aos requisitos das normas acima citadas, à base de esterco de aves e materiais orgânicos de origem vegetal. O solo foi fornecido pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos S/S Ltda. As amostras foram enterradas neste ambiente e retiradas a cada 30 dias até que se completassem 180 dias, e, então, tiveram suas massas medidas e a perda de massa calculada. O uso da perda de massa para avaliar a biodegradabilidade demonstrou ser uma técnica eficaz e simples. Além disso, as amostras desenterradas a cada 30 dias foram analisadas em relação ao aspecto visual, propriedades mecânicas de tração e morfologia, com o objetivo de averiguar a evolução da biodegradação (VIEIRA, 2010).

O aspecto visual da amostra polimérica pode ser um indício importante da ocorrência de biodegradação após um período de contato com o solo. Aspectos visuais que caracterizam a degradação por ação direta de microrganismos são: formação de alguns poros e de pequenas trincas, fragmentação, coloração diferenciada e formação de um biofilme na superfície do polímero (COSTA, 2012).

Métodos de imagem são empregados para verificar a biodegradação de polímeros. Por meio de Microscopia de Força Atômica, a erosão na superfície do material pode ser observada, com a formação de orifícios de diâmetro de aproximadamente 10 μm e de camadas do polímero (na forma de escamas) com diferentes graus de degradação. O uso de fotografias de câmeras digitais ou de micrografias para demonstrar a atuação de enzimas na degradação de polímeros (pela alteração da superfície polimérica) também é bastante reportado (COSTA *et al.*, 2014).

A análise de superfície permite avaliar a biodegradação por meio da textura do material polimérico, com o uso de aparelhos adequados, como: relógio indicador, medidor de contornos, projetor de perfis e rugosímetro (VIEIRA, 2010).

Outro método para testar a biodegradabilidade é medir a evolução de $^{14}\text{CO}_2$ em função do tempo por meio de corpos de prova marcados com ^{14}C e enterrados em solo adequado (DE PAOLI, 2008).

Portanto, diferentes técnicas podem ser utilizadas para acompanhar a evolução da degradação de polímeros catalisada por microrganismos. Dentre as possibilidades, podem ser verificadas, por exemplo, a extensão do crescimento dos microrganismos sobre o material polimérico, a erosão sofrida pelo material polimérico, a alteração de propriedades

(termodinâmicas, reológicas e mecânicas) do polímero remanescente e/ou a formação de produtos (COSTA *et al.*, 2014).

Mensurar a biodegradação polimérica por meio do rendimento das reações, ou seja, quantificar produtos formados, é raro, já que esse é um acompanhamento difícil. De qualquer forma, quando esse acompanhamento é feito, o rendimento da reação na forma de monômeros pode ser inferior a 100%, pois parte do carbono e de outros elementos do polímero é incorporada à biomassa microbiana durante a biodegradação (COSTA *et al.*, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A matéria-prima utilizada neste trabalho, a metodologia de preparação dos corpos de prova biodegradáveis, o ensaio de biodegradação e a caracterização realizada para analisar a evolução da biodegradação são apresentadas nesta seção.

4.1 Materiais

4.1.1 PBS

O polímero utilizado neste trabalho foi o PBS de nome comercial PBE 003 BB, fabricado pela NaturePlast. Ele é uma resina termoplástica de biopoliéster parcialmente fabricado a partir de recursos renováveis (38%). Possui densidade de 1,27 g/cm³ e temperatura de fusão entre 110 °C e 120 °C (NATUREPLAST, 2012).

PBE 003 BB é reciclável e industrialmente compostável de acordo com a NF EN 13432:2000 (*Emballage - Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation*) (NATUREPLAST, 2012). Os *pellets* de PBS, como fornecidos pelo fabricante, são mostrados na Figura 14.

Figura 14 - Pellets de PBS fornecidos pelo fabricante.



Fonte: Produzido pelo Autor.

4.1.2 Solo de Compostagem

O solo utilizado para a realização do ensaio de biodegradação foi fornecido pela Provaso Indústria e Comércio de Fertilizantes Orgânicos S/S Ltda (Figura 15). O solo é um composto orgânico à base de esterco de aves, materiais orgânicos de origem vegetal, turfa e cinza e atende aos requisitos das normas ASTM D6003 e ASTM G160. Ele é um fertilizante orgânico bioestabilizado, rico em matéria orgânica e desenvolvido para reestruturação do solo para diversas culturas. Possui características físicas e químicas ideais para proporcionar maior atividade microbiológica e formação de húmus.

Figura 15 - Solo de compostagem utilizado no ensaio de biodegradação.



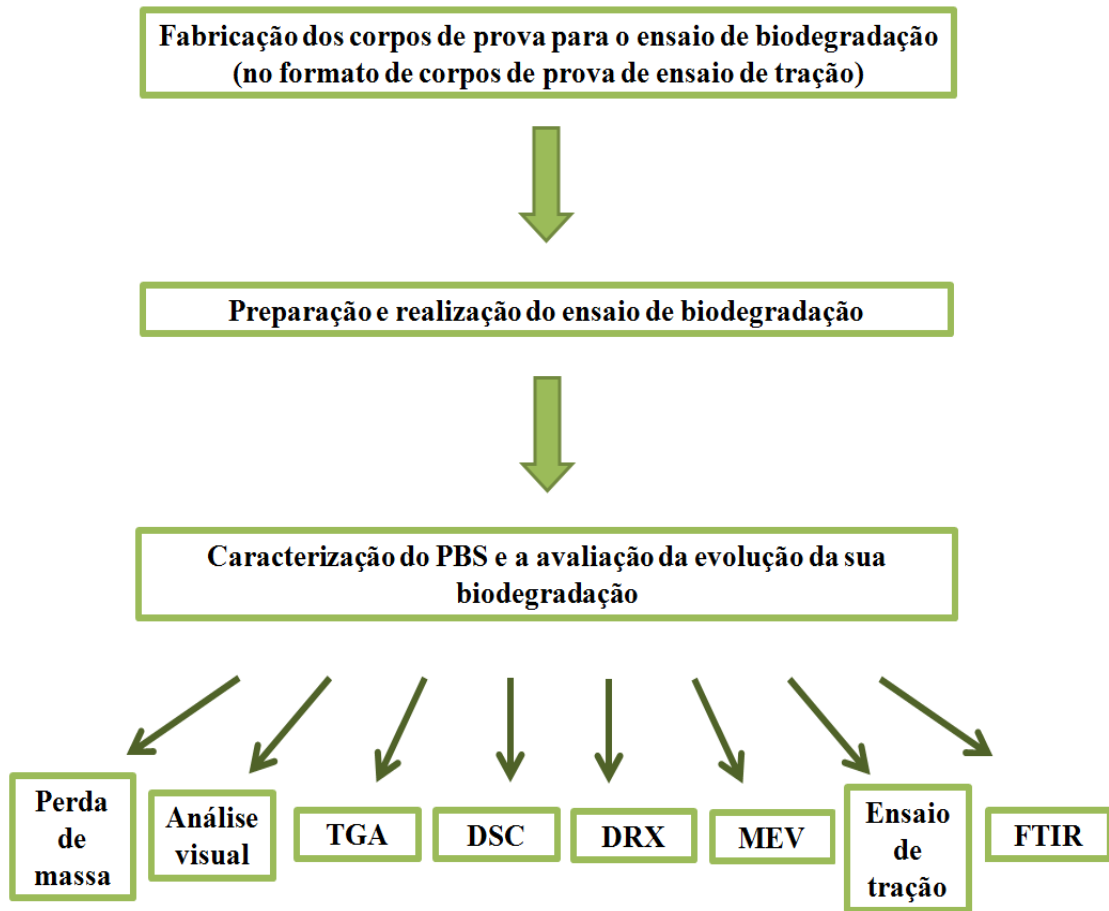
Fonte: Produzido pelo Autor.

4.2 Métodos

4.2.1 Metodologia

A metodologia desenvolvida neste trabalho está esquematizada na Figura 16:

Figura 16 - Metodologia utilizada na execução deste trabalho.



Fonte: Produzido pelo Autor.

4.2.2 Confeção dos Corpos de Prova

Antes da moldagem por compressão, os *pellets* de PBS foram secos a 50 °C por 48 horas em uma estufa com circulação de ar da marca CIENLAB para remover umidade, de forma a reduzir a influência do seu efeito nos resultados obtidos, já que a umidade interfere nos processos degradativos.

Para confecção dos corpos de prova de PBS, inicialmente foram fabricadas placas deste material por meio de compressão a quente utilizando a prensa hidráulica da marca SOLAB, modelo SL11. Para isso, 40 gramas de material, na forma de *pellet*, foram distribuídas em um molde aberto, como indicado na Figura 17. Para o preenchimento completo do molde durante a fusão e prensagem, foi utilizado aproximadamente o dobro da massa calculada por meio do volume do molde e da densidade do PBS, devido à grande quantidade de vazamento de material durante a prensagem, já que o molde é aberto. Foram usados dois moldes metálicos tripartidos de dimensões 10 cm x 15 cm x 0,1 cm e folhas de PET como desmoldante.

Figura 17 - Pellets de PBS distribuídos sobre o molde.



Fonte: Produzido pelo Autor.

O procedimento de compressão a quente adotado foi o seguinte: a prensa foi aquecida até 170 °C e, então, o molde contendo *pellets* de PBS foi posicionado entre as chapas aquecidas, na região central da prensa. As chapas da prensa foram aproximadas, mas ainda sem transferir pressão para o molde, e 15 minutos foram marcados. Este procedimento objetiva que todo o sistema (molde e polímero) atinja a temperatura de 170 °C. Após esses 15 minutos, a degasagem foi realizada para evitar a formação de bolhas no produto final. Para isso, uma carga de 5 toneladas foi aplicada e aliviada o mais rápido possível e esse procedimento foi repetido por 10 vezes. Após a degasagem, o material foi submetido à carga de 8 toneladas e permaneceu nestas condições por 30 minutos. Após este período, a prensa foi desligada e o material mantido sob a carga de 8 toneladas por mais 30 minutos. Então, a carga foi aliviada, o molde foi retirado do interior da prensa para que o material resfriasse até abaixo da temperatura de cristalização (abaixo de 70 °C) e a placa foi desmoldada. Durante o resfriamento do molde, a temperatura foi acompanhada por meio de um termômetro digital da marca Instrutherm, modelo TH-1300. Esses parâmetros foram determinados de forma empírica. Foram produzidas 8 placas seguindo este procedimento.

Os corpos de prova para o ensaio de biodegradação foram cortados a partir das placas de PBS, com o auxílio de um molde metálico (no formato de corpo de prova de tração) e de uma prensa hidráulica da marca Manley Division. O molde metálico foi posicionado sobre a placa polimérica e este conjunto foi apoiado na base da prensa. Na sequência foi aplicada

pressão sobre o conjunto até obter o corte. Cada placa gerou 5 ou 6 corpos de prova, resultando em um total de 44 corpos de prova. Até que os corpos de prova fossem mergulhados no solo do ensaio de biodegradação tomou-se o cuidado de armazenar todo o material (placas e corpos de prova) em sacos herméticos junto com sílica gel, para evitar absorção de umidade.

4.2.3 Ensaio de Biodegradação

O teste de biodegradabilidade foi realizado em solo simulado, utilizando como referência o ensaio realizado por VIERA (2010), anteriormente mencionado.

Para isso foi preparado um recipiente para conter o solo de compostagem. Esse recipiente foi preparado a partir de uma caixa de papelão revestida internamente com uma lona de polietileno de baixa densidade (PEBD), para impermeabilização, como mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Recipiente para conter o solo de compostagem.



Fonte: Produzido pelo Autor.

Então, a caixa foi preenchida com o solo, de forma a simular um ambiente de aterro sanitário de umidade controlada (Figura 19).

Figura 19 - Sistema para realização do ensaio de biodegradação.



Fonte: Produzido pelo Autor.

Um total de 33 corpos de prova, identificados por meio de números, foram enterrados no recipiente contendo o solo de compostagem (Figura 20).

Figura 20 - Corpos de prova identificados enterrados no solo de compostagem.



Fonte: Produzido pelo Autor.

A umidade deve ser controlada, então, a água perdida por evaporação foi repostada adicionando-se 250 mL de água ao solo, aproximadamente a cada 48 horas.

A cada 3 semanas, até que se completassem 9 semanas, 11 corpos de prova foram removidos do solo, lavados com água e secos na estufa a 60° C por 6 horas (tempo determinado empiricamente para que o peso constante fosse atingido, indicando remoção de umidade). Com as amostras secas, foram realizadas as técnicas evidenciadas a seguir, para avaliação da biodegradação. Os corpos de prova retirados do solo, lavados e secos, foram, a todo o momento, armazenados em sacos herméticos junto com sílica gel, para preservar o material, evitando absorção de umidade.

4.2.4 Caracterização dos Materiais

A cada remoção de corpos de prova do solo, eles foram analisados em relação à perda de massa e ao aspecto visual. Ainda com o intuito de examinar a evolução da biodegradação, as características térmicas, estruturais, morfológicas, mecânicas (de tração) e químicas foram avaliadas. Para isso, TGA, DSC, DRX, MEV, ensaio de tração e FTIR foram realizados para amostras de PBS na condição inicial, t_0 , (amostras que não foram submetidas ao ensaio de biodegradação) e para amostras de PBS que foram desenterradas a cada intervalo de tempo (t_1 – 3 semanas de ensaio de biodegradação, t_2 – 6 semanas de ensaio de biodegradação e t_3 – 9 semanas de ensaio de biodegradação). Amostras para TGA, DSC, DRX, MEV e FTIR foram retiradas de corpos de prova já ensaiados em tração.

4.2.4.1 Perda de Massa

A perda de massa (P_{perda}) foi calculada em termos percentuais por meio da Equação 4, que compara o peso do corpo de prova antes dele ser enterrado (P_{inicial}) com o peso do corpo de prova após ele ser retirado do solo, lavado e seco (P_{final}). P_{inicial} e P_{final} foram determinados por meio de uma balança de precisão do tipo BEL Engineering.

4.2.4.2 Avaliação Visual

As placas confeccionadas por compressão a quente foram avaliadas quanto ao seu aspecto visual. Os corpos de prova, a cada etapa do ensaio de biodegradação (t_0 , t_1 , t_2 e t_3), foram analisados em relação à sua aparência, de forma a acompanhar visualmente a evolução da biodegradação.

4.2.4.3 Caracterização Térmica

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por meio de TGA. Foi utilizado o equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, para determinar a variação de massa de cada amostra submetida a uma programação controlada de temperatura. Amostra de 8 mg a 10 mg foi aquecida da temperatura ambiente até 700 °C a uma taxa de 20 °C/min em uma atmosfera de nitrogênio (inerte). Os resultados estão apresentados na forma de curvas de variação de massa e da sua derivada.

Para avaliar o comportamento de fusão e o grau de cristalinidade das amostras foi realizada a análise DSC. Esta técnica permitiu determinar a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão das amostras (T_m), além de permitir determinar outras características térmicas do material, como as entalpias envolvidas nas transformações de fusão (ΔH_f) e cristalização (ΔH_c). Para a realização deste ensaio foram utilizados dois estágios de aquecimento. O primeiro estágio é realizado com o objetivo de apagar o histórico térmico do material e o segundo visando detectar características térmicas. O equipamento utilizado para análise foi da marca SHIMADZU, modelo DSC-60. O ensaio foi realizado em uma atmosfera de nitrogênio (inerte). Amostra de 8 mg a 10 mg foi pesada na balança de precisão, colocada em um cadinho de alumínio e aquecida da temperatura ambiente até 150 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min e a temperatura de 150 °C foi mantida por 3 minutos. A amostra fundida foi, então, resfriada até 30 °C com taxa de resfriamento de 10 °C/min e a temperatura de 30 °C foi mantida por 3 minutos (procedimento que corresponde ao primeiro estágio do DSC). No segundo estágio a amostra foi reaquecida até 150 °C com uma taxa de 10 °C/min. As curvas de fluxo de calor em função da temperatura foram, então, obtidas como resultado.

Como essa técnica permite a determinação de ΔH_f da amostra (ΔH_{fA}), este dado foi utilizado para calcular a porcentagem de cristalinidade da amostra ($X_{c,DSC}$), por meio da Equação 5, em que $\Delta H_{f100\% \text{ cristalino}}$ é o valor da entalpia de fusão para o PBS hipoteticamente 100% cristalino.

$$X_{c,DSC} = \frac{\Delta H_{fA}}{\Delta H_{f100\% \text{ cristalino}}} \times 100\% \quad (5)$$

Para o cálculo da cristalinidade, o valor assumido para a entalpia de fusão de uma amostra 100% cristalina de PBS é igual a 110,3 J/g (FERREIRA *et al.*, 2014).

4.2.4.4 Caracterização Estrutural

A estrutura cristalina das amostras foi avaliada por DRX. A análise foi realizada no equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRD-7000, pelo método do tempo fixo. O difratômetro possui uma fonte de radiação de cobre (Cu). A região angular de varredura adotada foi de $2\theta = 2^\circ$ até $2\theta = 60^\circ$, com o passo de $2^\circ/\text{min}$. O ensaio de DRX também foi realizado como uma tentativa de avaliar, de forma qualitativa e comparativa, o grau de cristalinidade das amostras, ao longo das etapas de biodegradação.

4.2.4.5 Caracterização Morfológica

A morfologia das amostras foi avaliada por MEV, utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca SHIMADZU, modelo SSX-550. Antes de obter as imagens em MEV, as amostras foram congeladas, por meio de nitrogênio líquido, fraturadas (fratura criogênica) e, então, recobertas com uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas com voltagem de aceleração de 15 kV.

4.2.4.6 Caracterização Mecânica

As amostras foram caracterizadas quanto a sua resistência mecânica através do ensaio de tração. Este ensaio avalia o desempenho mecânico das amostras ao gerar curvas de tensão *versus* deformação, das quais é possível extrair parâmetros como módulo de Young, limite de escoamento, alongamento total, entre outros. O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios da marca SHIMADZU, modelo Autograph AG-X Plus (carga máxima 10 kN), à temperatura ambiente. A velocidade do ensaio foi de 5 mm/min. Os dados registrados durante o ensaio foram captados pelo software Trapezium X.

Para cada etapa do ensaio de biodegradação (t_0 , t_1 , t_2 e t_3) foram testados 5 corpos de prova. A largura e a espessura da região central de cada corpo de prova foram medidas com o auxílio de um paquímetro digital, da marca MTX, de resolução 0,01 mm. Cada valor de largura e espessura obtido foi resultado da média aritmética de três medições realizadas. Foi adotada distância entre garras de 60 mm para todos os corpos de prova.

4.2.4.7 Caracterização Química

A composição química das amostras de PBS foi analisada por FTIR. Foram avaliadas modificações nas bandas relacionadas aos grupos funcionais do material em questão.

A análise de FTIR foi feita para verificar o índice de carbonila (IC), utilizando a Equação 1, que compara a intensidade da banda que representa a vibração do grupo carbonila da ligação éster com a banda que representa a vibração do grupo metil (pico de referência) (ANANKAPHONG *et al.*, 2015).

As amostras foram analisadas em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, utilizando o método de refletância total atenuada (ATR). A faixa analisada foi de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de *scans* de 256.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Perda de Massa

Os resultados de perda de massa, para cada retirada de corpos de prova do solo de compostagem, foram calculados a partir da Equação 4. A primeira retirada de corpos de prova ocorreu com 3 semanas de ensaio de biodegradação em solo de compostagem (t_1) e os resultados estão apresentados na Tabela 3. A segunda retirada ocorreu com 6 semanas de ensaio (t_2) e os resultados encontrados estão na Tabela 4. A terceira e última retirada ocorreu com 9 semanas de ensaio (t_3) e os resultados obtidos estão na Tabela 5. Cada valor de massa inicial e massa final indicado nessas tabelas é o resultado da média aritmética de 3 pesagens consecutivas realizadas na balança de precisão.

Tabela 3 - Resultado de perda de massa para t_1 .

CP	Massa Inicial (g) t_0	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Perda de Massa Percentual (%)
1	1,9374	1,9134	0,0240	1,24
2	CP quebrou	CP quebrou	CP quebrou	CP quebrou
3	1,5721	1,5522	0,0199	1,27
4	1,8070	1,7942	0,0128	0,71
5	1,9635	1,9455	0,0180	0,92
6	1,8080	1,7958	0,0122	0,67
7	1,5559	1,5259	0,0300	1,93
8	1,7744	1,7600	0,0144	0,81
9	1,7518	1,7415	0,0103	0,59
10	1,6256	1,6044	0,0212	1,30
11	1,5761	1,5681	0,0080	0,51

Fonte: Produzido pelo Autor.

O valor médio de perda de massa encontrado para a primeira retirada (t_1) foi de **1,0%**, sendo que a incerteza, determinada por meio do desvio padrão, é de **0,4%**.

Tabela 4 - Resultado de perda de massa para t_2 .

CP	Massa Inicial (g) t_0	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Perda de Massa Percentual (%)
1	1,7360	1,6909	0,0451	2,60
2	1,7618	1,7209	0,0409	2,32
3	1,8055	1,7818	0,0237	1,31
4	1,5410	1,4781	0,0629	4,08
5	1,6256	1,5871	0,0385	2,37
6	2,0004	1,9110	0,0894	4,47
7	1,8692	1,8310	0,0382	2,04
8	1,5207	1,4904	0,0303	1,99
9	1,6456	1,6095	0,0361	2,19
10	1,6606	1,6274	0,0332	2,00
11	1,5760	1,5550	0,0210	1,33

Fonte: Produzido pelo Autor.

O valor médio de perda de massa encontrado para a segunda retirada (t_2) foi de **2,4%**, sendo que a incerteza, determinada por meio do desvio padrão, é de **1,0%**.

Tabela 5 - Resultado de perda de massa para t₃.

CP	Massa Inicial (g) t ₀	Massa Final (g)	Perda de Massa (g)	Perda de Massa Percentual (%)
1	1,6256	1,5760	0,0496	3,05
2	1,8270	1,7548	0,0722	3,95
3	1,6113	1,5194	0,0919	5,70
4	CP quebrou	CP quebrou	CP quebrou	CP quebrou
5	2,2138	2,0970	0,1168	5,28
6	2,1679	2,0762	0,0917	4,23
7	1,8558	1,7571	0,0987	5,32
8	CP quebrou	CP quebrou	CP quebrou	CP quebrou
9	1,6796	1,6210	0,0586	3,49
10	1,7317	1,6614	0,0703	4,06
11	1,5358	1,4756	0,0602	3,92

Fonte: Produzido pelo Autor.

O valor médio de perda de massa encontrado para a terceira retirada (t₃) foi de **4,3%**, sendo que a incerteza, determinada por meio do desvio padrão, é de **0,9%**.

Os resultados médios de perda de massa para cada etapa do ensaio de biodegradação estão resumidos na Tabela 6.

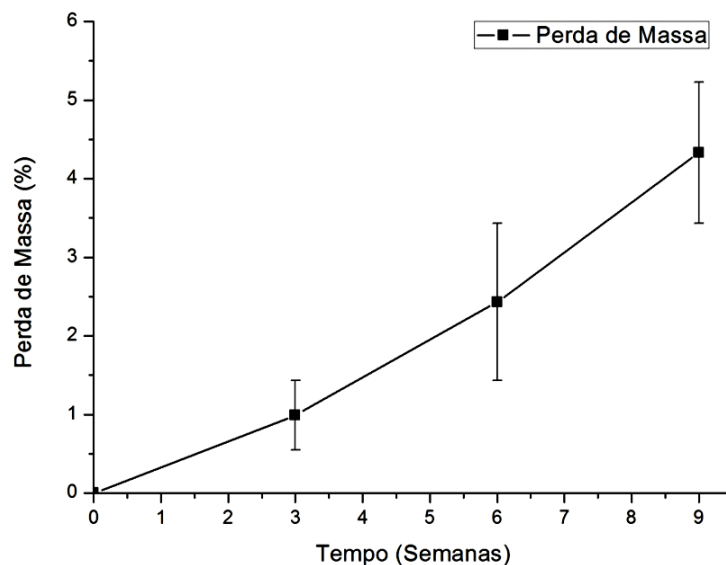
Tabela 6 – Resultados de perda de massa.

Tempo de Ensaio	Perda de Massa (Média)	Desvio Padrão
3 semanas (t1)	1,0%	0,4%
6 semanas (t2)	2,4%	1,0%
9 semanas (t3)	4,3%	0,9%

Fonte: Produzido pelo Autor.

Como o esperado, a perda de massa foi crescente a cada etapa do ensaio de biodegradação. Considerando ensaios de biodegradação do PBS similares realizados por LIU *et al.* (2009) (encontrou aproximadamente 7,0% de perda de massa para 60 dias de ensaio) ANANKAPHONG *et al.* (2015) (encontrou aproximadamente 0,7% de perda de massa para 60 dias de ensaio) e PHUA *et al.* (2012) (encontrou aproximadamente 4,5% de perda de massa para 60 dias de ensaio), o valor total de perda de massa registrado neste trabalho, ao final das 9 semanas de ensaio (63 dias), está dentro do esperado. É importante lembrar que a taxa de biodegradação está relacionada a características do PBS (grau de cristalinidade e massa molar média), do corpo de prova (tamanho e forma) e do meio (umidade, temperatura e nutrientes presentes), o que justifica as variações de perda de massa verificadas entre diferentes corpos de prova e diferentes experimentos. Por meio da Figura 21 é possível acompanhar a perda de massa com o passar do tempo de experimento, indicando a ocorrência de biodegradação.

Figura 21 - Avaliação da biodegradação por meio de perda de massa.



Fonte: Produzido pelo Autor.

5.2 Avaliação Visual

Após a confecção das placas poliméricas por compressão a quente, a aparência delas foi avaliada. As placas apresentaram aspecto uniforme, entretanto, a olho nu, foi possível visualizar inúmeras “estrias” espalhadas por toda a extensão das placas, como indicado pela Figura 22.

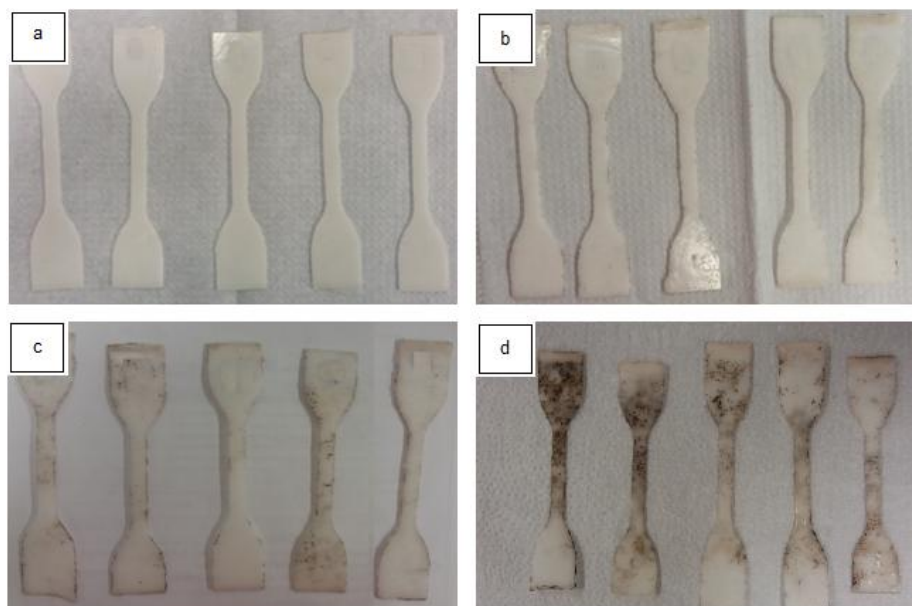
Figura 22 - “Estrias” em toda a extensão das placas de PBS.



Fonte: Produzido pelo Autor.

O aspecto dos corpos de prova foi avaliado em cada etapa do ensaio de biodegradação (Figura 23). Com a evolução da biodegradação observou-se o escurecimento dos mesmos. Notou-se, também, perda de brilho da superfície dos corpos de prova (formação de regiões opacas na superfície) e variação da textura dos corpos de prova, consequência, provavelmente da degradação superficial ocasionada pela biodegradação (Figura 24). Ainda foram observados: aderência do solo de compostagem na superfície dos corpos de prova e empeno de alguns corpos de prova, principalmente a partir de 6 semanas de ensaio de biodegradação, e também fragilização dos corpos de prova com a biodegradação, inclusive alguns corpos de prova quebraram no momento que foram removidos do solo em t_1 e t_3 (Figura 25).

Figura 23 - Análise visual dos corpos de prova: (a) t_0 , (b) 3 semanas de ensaio, (c) 6 semanas de ensaio e (d) 9 semanas de ensaio.



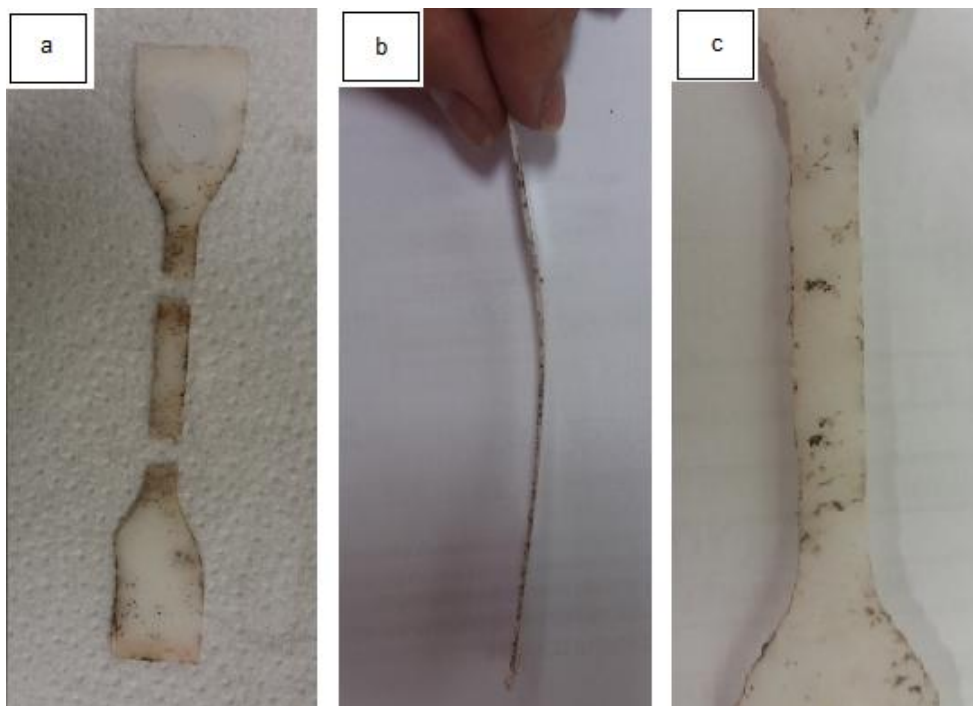
Fonte: Produzido pelo Autor.

Figura 24 - Evolução da perda de brilho na superfície dos corpos de prova: (a) t_0 , (b) 3 semanas de ensaio, (c) 6 semanas de ensaio e (d) 9 semanas de ensaio.



Fonte: Produzido pelo Autor.

Figura 25 - Aspectos visuais notados com a evolução da biodegradação: (a) quebra de corpo de prova, (b) empeno e (c) aderência do solo.



Fonte: Produzido pelo Autor.

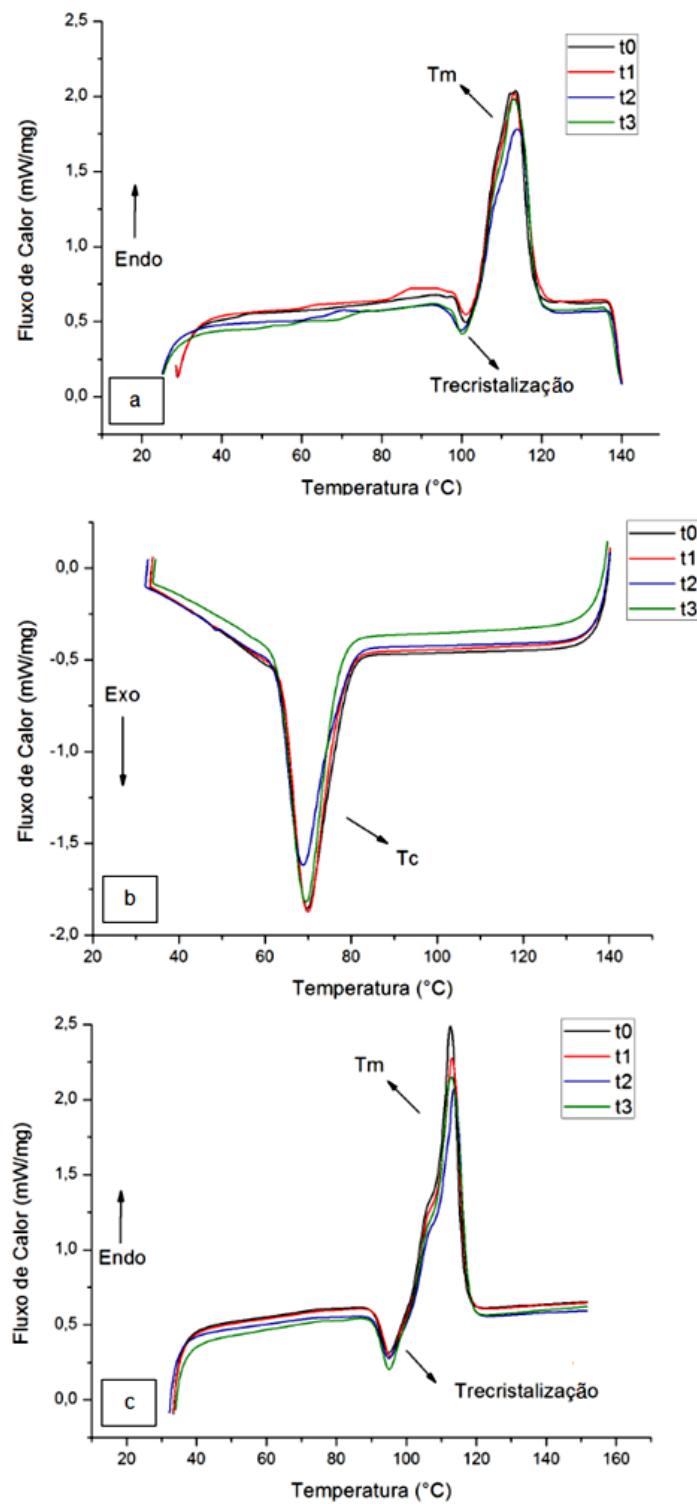
5.3 Caracterização Térmica

A cada etapa do ensaio de biodegradação, amostras de PBS foram avaliadas termicamente por meio de DSC e TGA. A seguir estão os resultados obtidos.

5.3.1 *Calorimetria Exploratória Diferencial*

Curvas de DSC foram traçadas para avaliar possíveis efeitos da biodegradação no comportamento de fusão e cristalização do PBS. As curvas obtidas para o 1º aquecimento, resfriamento e 2º aquecimento do ensaio de DSC, a cada etapa do experimento de biodegradação (Figura 26), indicaram que o ensaio de biodegradação realizado neste trabalho, com 9 semanas de duração, não resultou em mudanças significativas no comportamento térmico do PBS.

Figura 26 - Curvas de DSC: (a) 1º aquecimento, (b) resfriamento e (c) 2º aquecimento.



Fonte: Produzido pelo Autor.

Os parâmetros mostrados na Tabela 7, na Tabela 8 e na Tabela 9 foram extraídos a partir das curvas de DSC, para cada etapa do ensaio de biodegradação. O grau de cristalinidade das amostras foi calculado a partir da Equação 5.

Tabela 7 - Dados extraídos do DSC no 1º aquecimento.

Amostra	T _{pico de recristalização} (°C)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
t0	101	114	81	74
t1	101	113	81	74
t2	100	114	78	70
t3	100	113	84	76

Assumindo: ΔH_f_{100% cristalino} = 110,3 J/g.

Fonte: Produzido pelo Autor.

Tabela 8 - Dados extraídos do DSC no resfriamento.

Amostra	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
t0	70	81
t1	70	79
t2	69	77
t3	70	84

Fonte: Produzido pelo Autor.

Tabela 9 - Dados extraídos do DSC no 2º aquecimento.

Medida	T _{pico de recristalização} (°C)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
t0	95	113	89	81
t1	95	113	88	80
t2	95	114	81	74
t3	95	113	90	81

Assumindo: ΔH_f_{100% cristalino} = 110,3 J/g.

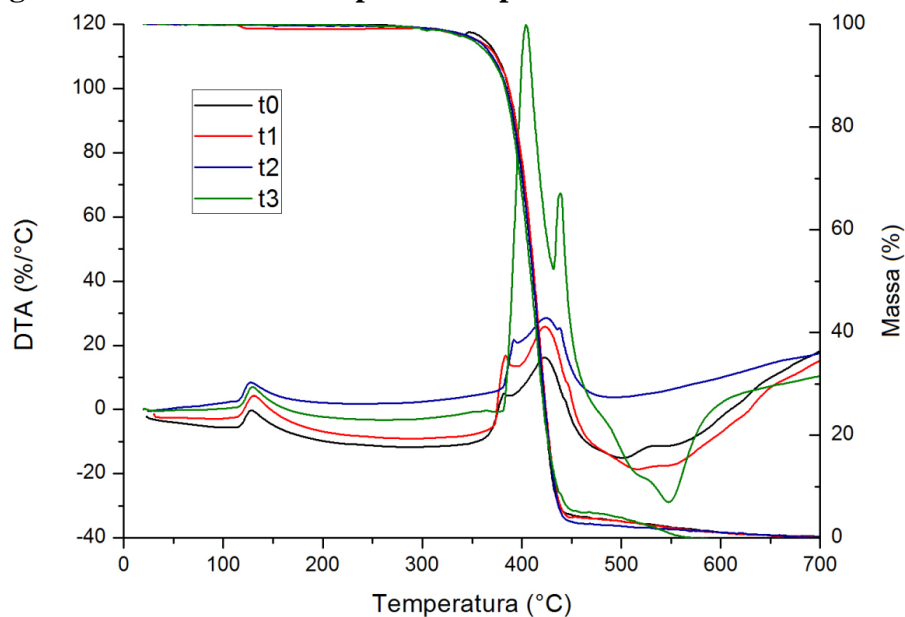
Fonte: Produzido pelo Autor.

As temperaturas de fusão (aproximadamente 113 °C) e de cristalização (aproximadamente 70 °C) encontradas para as amostra de PBS, em qualquer etapa desse ensaio de biodegradação, são similares àquelas apontadas por ADAMOPOULOU (2012), WU *et al.* (2014) e HASSAN *et al.* (2013). Durante a biodegradação, a variação dessas temperaturas, assim como do grau de cristalinidade (aproximadamente 80%) foi pequena, sugerindo que no experimento realizado neste trabalho, a biodegradação não afetou o comportamento térmico do PBS.

5.3.2 Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica do PBS, com a evolução da biodegradação, foi avaliada por TGA. O resultado de TGA é mostrado na Figura 27.

Figura 27 - Curvas obtidas por TGA: perda de massa e sua derivada.



Fonte: Produzido pelo Autor.

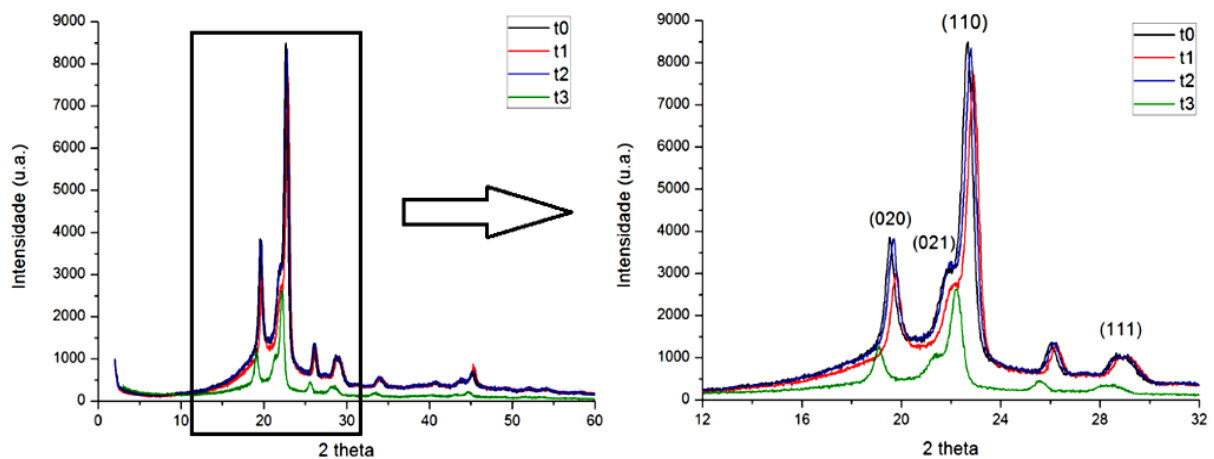
Para amostras de PBS de todas as etapas de biodegradação foram verificadas curvas de TGA bem similares, indicando que esse ensaio de biodegradação não afetou significativamente a estabilidade térmica do PBS. Nas curvas são verificadas duas regiões principais de perda de massa. A primeira, entre 100 °C e 150 °C, pode ser relacionada à perda de água. Foram tomados cuidados para que as amostras de PBS permanecessem livres de água (secagem em estufa, armazenamento em saco hermético com sílica gel), porém, como o material é higroscópico, por meio do TGA foi verificado que as amostras de PBS absorveram água. A segunda região, entre 350 °C e 500 °C, está relacionada à degradação térmica do PBS,

e essas temperaturas indicam, aproximadamente, as temperaturas de início e de fim do processo de decomposição térmica desse polímero. Foi verificado 5%, 50% e 90% de perda de massa nas temperaturas de, aproximadamente, 360 °C, 410 °C e 450 °C respectivamente, resultado similar aos encontrados por HASSAN et al. (2013), ADAMOPOULOU (2012) e WU *et al.* (2014).

5.4 Caracterização Estrutural

Os difratogramas obtidos para o PBS, a cada etapa do ensaio de biodegradação, estão indicados na Figura 28.

Figura 28 - Difratogramas para o PBS.



Fonte: Produzido pelo Autor.

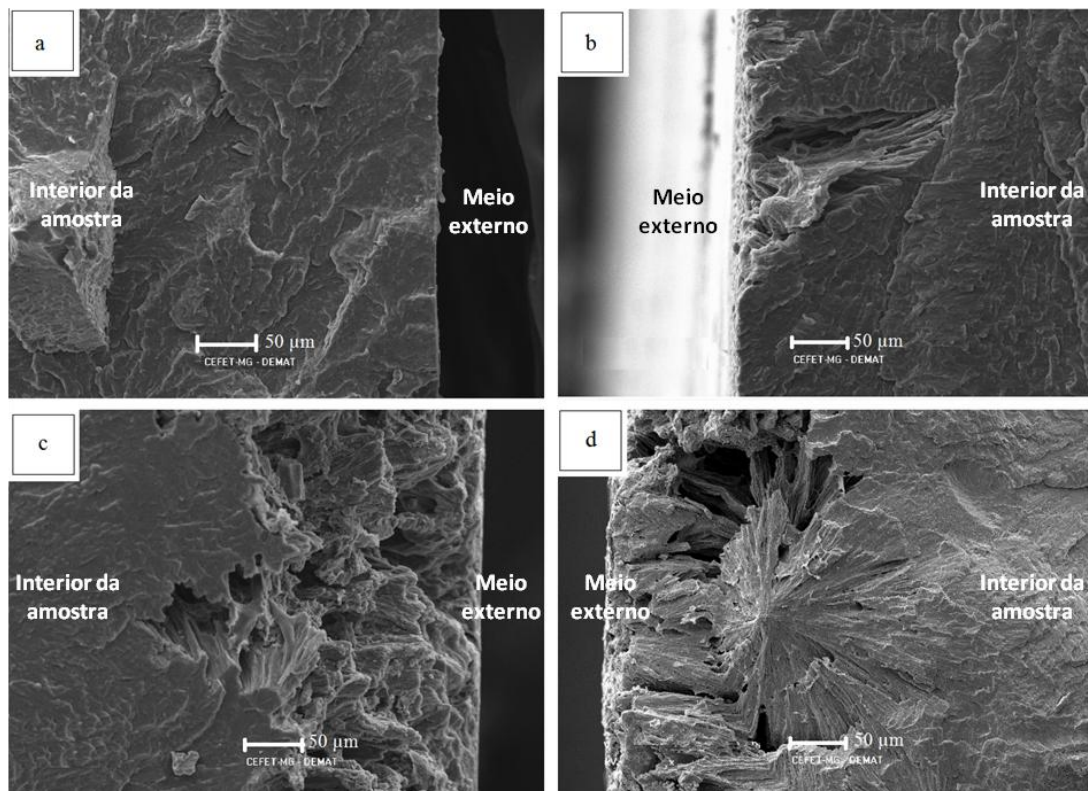
Os difratogramas de PBS obtidos, para qualquer etapa desse experimento de biodegradação, mostraram sinais para 2θ igual a, aproximadamente, 19,6°, 21,5°, 22,5° e 28,8°, sendo esses sinais característicos do PBS. Esses sinais são correspondentes aos planos (020), (021), (110) e (111), respectivamente, portanto as difrações estão de acordo com a estrutura cristalina do PBS. ADAMOPOULOU (2012) mostra difratograma similar para o PBS aos obtidos nesse trabalho. É possível observar que não houve alteração significativa da estrutura cristalina do PBS com a ocorrência de biodegradação, uma vez que os difratogramas das amostras de PBS, para cada etapa desse ensaio de biodegradação, são similares e revelam os sinais característicos do PBS. Visualmente, as amostras em t_0 , t_1 e t_2 apresentam picos cristalinos de intensidade similares e a amostra em t_3 apresenta picos cristalinos de menor intensidade, mas a área da banda amorfa em t_3 também é menor. Então, a análise qualitativa e comparativa dos difratogramas para as diferentes fases do ensaio de biodegradação (por meio

da avaliação visual dos picos cristalinos e da banda amorfa) indica que, aparentemente, não houve alteração do grau de cristalinidade do PBS com a ocorrência de biodegradação. Essa observação é condizente com os resultados de grau de cristalinidade obtidos pela análise de DSC. Porém, a determinação, de fato, do grau de cristalinidade do PBS por meio de DRX deve ser feita de forma quantitativa, por meio do cálculo da área dos picos cristalinos e do halo amorfo.

5.5 Caracterização Morfológica

A evolução da biodegradação foi analisada por meio de imagens obtidas em MEV da superfície fraturada de amostras de PBS correspondentes a cada etapa do ensaio de biodegradação. As imagens, mostradas na Figura 29, foram feitas de forma a captar a superfície e o interior da amostra de PBS.

Figura 29 - Imagens da superfície fraturada: (a) t_0 , (b) 3 semanas de ensaio, (c) 6 semanas de ensaio e (d) 9 semanas de ensaio.



Fonte: Produzido pelo Autor.

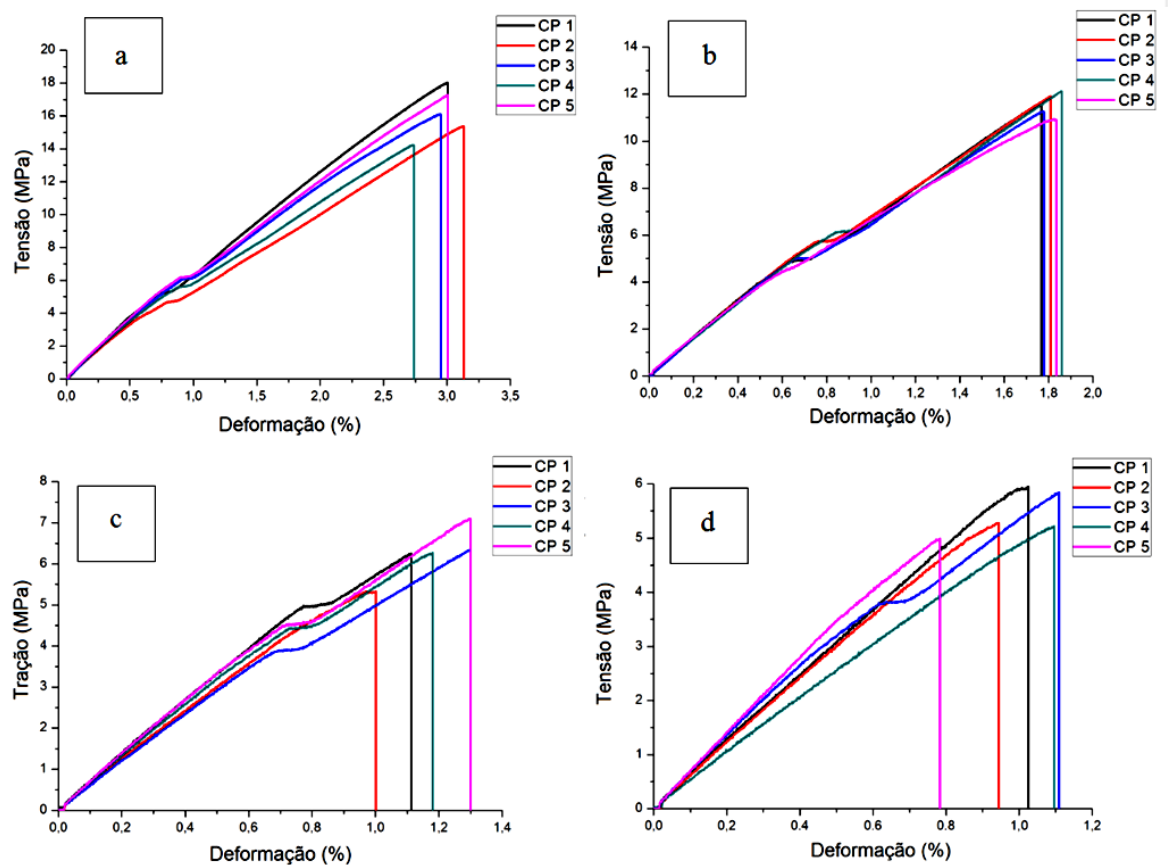
A Figura 29 indica a progressão da biodegradação com o passar dos dias de ensaio de biodegradação e confirma a degradação superficial crescente observada pela análise visual dos corpos de prova de PBS. Ela também evidencia que a biodegradação inicia na superfície

do polímero, como era esperado, já que o ataque inicial por microrganismos é superficial. Esse fato foi comentado por DE PAOLI (2008) e ADAMOPOULOU (2012). Ao final de 9 semanas desse ensaio, a biodegradação, à princípio, se restringiu à superfície dos polímeros, já que alterações morfológicas superficiais significativas podem ser notadas nas imagens da Figura 29, porém no interior das amostras não são verificadas alterações morfológicas.

5.6 Caracterização Mecânica

A cada fase do ensaio de biodegradação, 5 corpos de prova de PBS foram testados em relação às suas propriedades mecânicas de tração. As curvas ‘tensão *versus* deformação’ obtidas estão mostradas na Figura 30.

Figura 30 - Curvas ‘tensão *versus* deformação’: (a) t_0 , (b) 3 semanas de ensaio, (c) 6 semanas de ensaio e (d) 9 semanas de ensaio.



Fonte: Produzido pelo Autor.

Os valores médios de tensão na ruptura, alongamento total e módulo de elasticidade para o PBS foram calculados em cada etapa do ensaio de biodegradação e estão registrados

nas Tabelas 10, 11, 12 e 13. A variação desses parâmetros com a evolução da biodegradação está indicada nos gráficos da Figura 31.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de tração para t0.

Medida	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
Média	16,20	2,97	670,31
Desvio Padrão	1,51	0,14	63,65

Fonte: Produzido pelo Autor.

Tabela 11 - Resultados do ensaio de tração para t1.

Medida	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
Média	11,55	1,81	761,06
Desvio Padrão	0,49	0,04	21,83

Fonte: Produzido pelo Autor.

Tabela 12 - Resultados do ensaio de tração para t2.

Medida	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
Média	6,26	1,18	595,98
Desvio Padrão	0,63	0,13	26,25

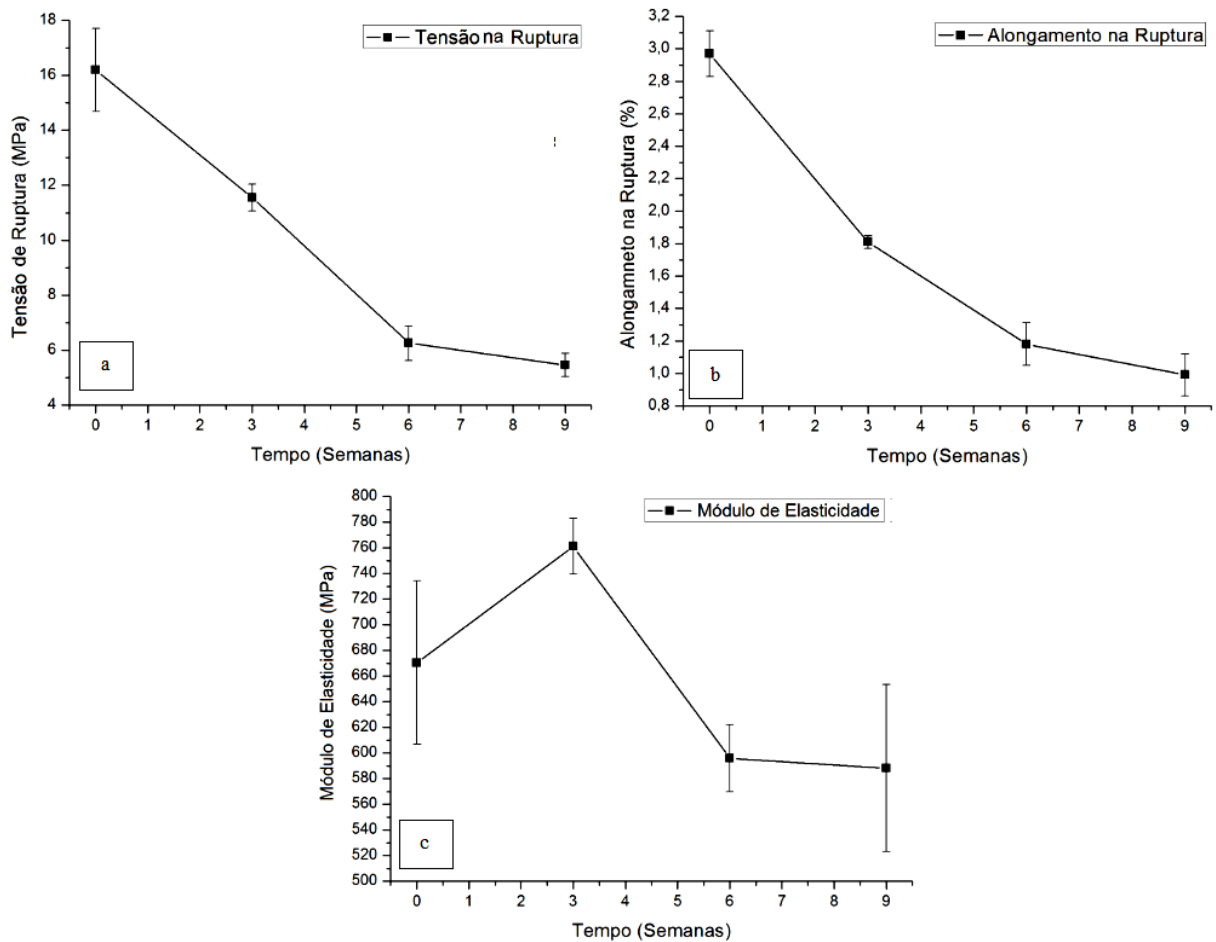
Fonte: Produzido pelo Autor.

Tabela 13 - Resultados do ensaio de tração para t3.

Medida	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
Média	5,46	0,99	588,20
Desvio Padrão	0,42	0,13	65,08

Fonte: Produzido pelo Autor.

Figura 31 - Acompanhamento das propriedades mecânicas de tração: (a) tensão na ruptura, (b) alongamento na ruptura e (c) módulo de elasticidade.



Fonte: Produzido pelo Autor.

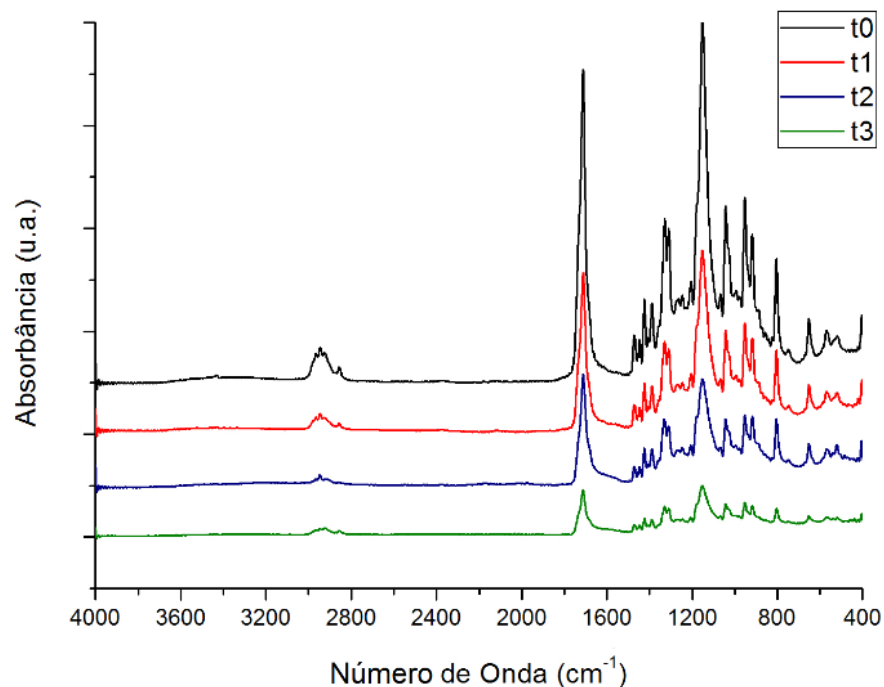
Os gráficos da Figura 31 revelam, em geral, a redução das propriedades mecânicas de tração com o passar do tempo de ensaio de biodegradação, o que é uma evidência da ocorrência desse evento. A tensão na ruptura apresentou uma redução de 29% em t_1 , 61% em t_2 e 66% em t_3 , quando comparada com o valor obtido em t_0 para a amostra de PBS que não foi submetida ao ensaio de biodegradação. Já o alongamento na ruptura apresentou uma redução de 39% em t_1 , 60% em t_2 e 67% em t_3 , quando comparado com o valor obtido em t_0 para a amostra de PBS que não foi submetida ao ensaio. É possível notar, então, que há uma redução mais intensa dessas propriedades mecânicas de tração do PBS nas primeiras semanas de ensaio, o que também pode ser observado por meio da inclinação mais acentuada dos gráficos (a) e (b) da Figura 31 nas primeiras semanas de biodegradação. O módulo de elasticidade apresentou comportamento diferente das outras propriedades em relação a evolução da biodegradação. Ele apresentou um aumento de 14% em t_1 , uma redução de 11% em t_2 e uma

redução de 12% em t_3 , quando comparado com o valor obtido em t_0 para a amostra de PBS que não foi submetida ao ensaio de biodegradação. Gráficos com perfis similares foram encontrados por PHUA *et al.* (2012). PHUA *et al.* (2012) explica o aumento do módulo de elasticidade no início da biodegradação pelo efeito de enrijecimento da estrutura, mas a continuidade do processo de biodegradação resulta na redução do módulo de elasticidade. Como as imagens obtidas em MEV neste trabalho indicam que a biodegradação no experimento realizado foi superficial, então, provavelmente, a redução de massa molar não foi suficiente para afetar as propriedades mecânicas. Portanto, a redução do desempenho mecânico do PBS é justificada pela degradação superficial e perda de massa dos corpos de prova de PBS.

5.7 Caracterização Química

A composição química das amostras de PBS foi analisada por meio de FTIR. Os espectros obtidos ao longo do ensaio de biodegradação estão mostrados na Figura 32.

Figura 32 - Espectros obtidos para o PBS em cada etapa de biodegradação.

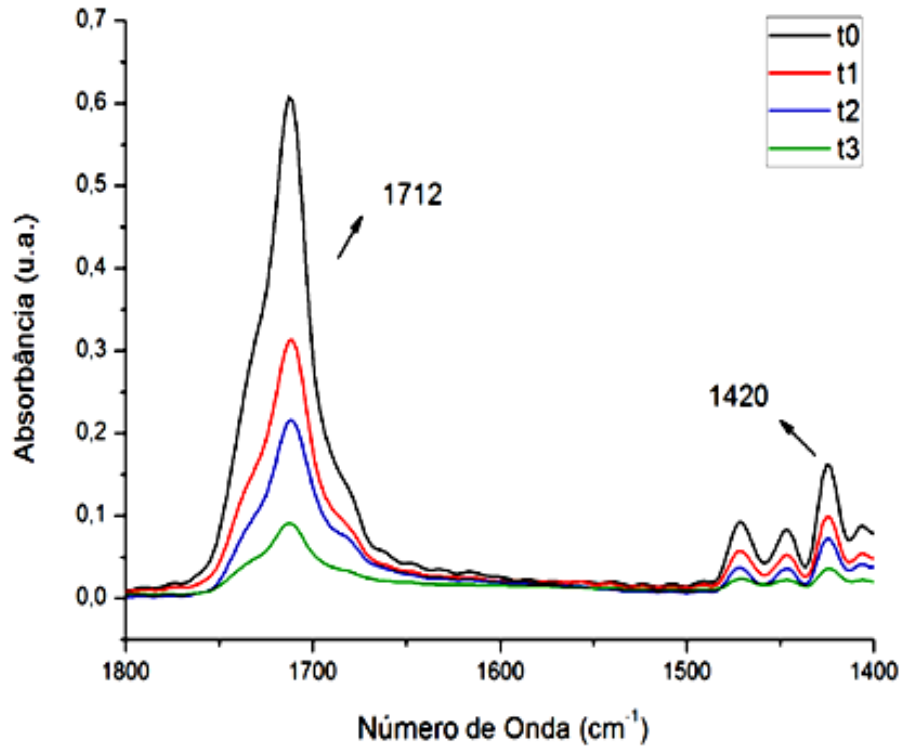


Fonte: Produzido pelo Autor.

A Figura 33 representa a região do espectro que foi utilizada para o cálculo do índice de carbonila (IC), por meio da razão entre as bandas de número de onda 1712 cm^{-1} (referente

ao grupo carbonila da ligação éster) e 1420 cm^{-1} (referente ao grupo metil, banda de referência).

Figura 33 - Região do espectro utilizada para o cálculo de IC.



Fonte: Produzido pelo Autor.

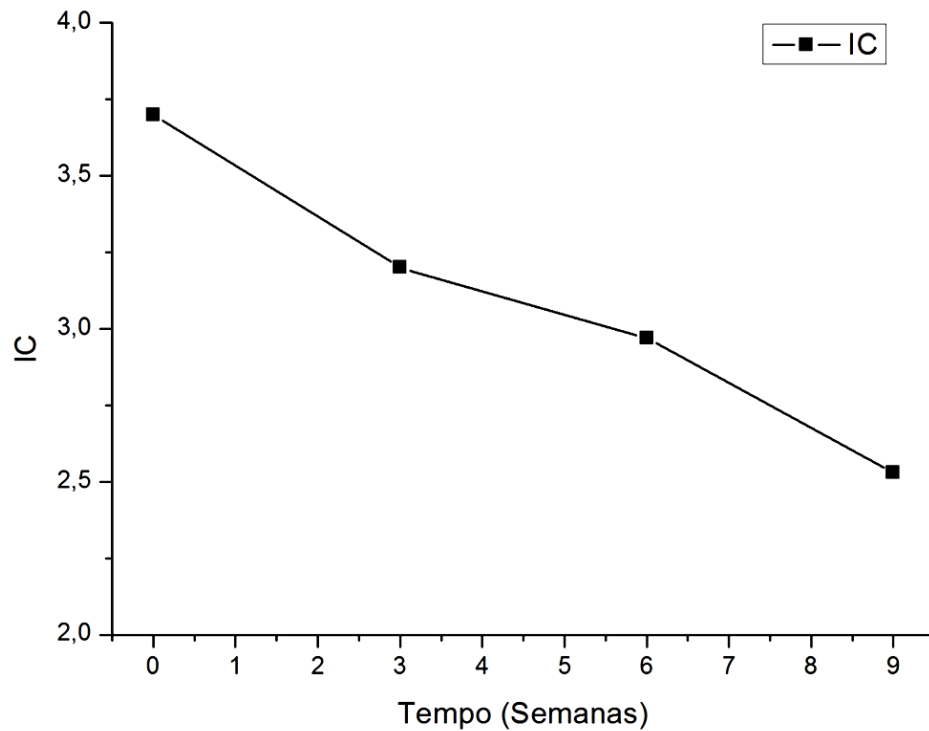
Utilizando dados extraídos dos gráficos da Figura 33, os valores de IC, para cada etapa do ensaio de biodegradação, foram calculados a partir da Equação 1. Os resultados obtidos estão registrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Acompanhamento do IC.

Medida	t0	t1	t2	t3
IC	3,70	3,20	2,97	2,53

Fonte: Produzido pelo Autor.

A Figura 34 permite acompanhar a variação dos valores de IC ao longo do ensaio de biodegradação.

Figura 34 - Acompanhamento do IC.

Fonte: Produzido pelo Autor.

Na degradação de poliésteres alifáticos por microrganismos, representada principalmente pela equação indicada na Figura 7, ocorre a hidrólise de ligações ésteres, gerando, como consequência, uma redução de grupos carbonila da ligação éster (redução do IC). Portanto, como esperado, já que o PBS é um poliéster alifático, foi verificada a redução do IC com a evolução da biodegradação. ANANKAPHONG *et al.* (2015) também verificou, em seu trabalho, a redução do IC com a evolução da biodegradação do PBS.

6 CONCLUSÕES

O sistema elaborado para a realização do experimento de biodegradação demonstrou ser simples, eficaz e favorável à biodegradação do PBS.

A análise visual, a análise de perda de massa, as imagens obtidas em MEV, o ensaio de tração e a caracterização química por FTIR do PBS ao longo do ensaio de biodegradação comprovaram o acontecimento de biodegradação. A análise de perda de massa mostrou-se uma técnica delicada e cuidadosa em relação ao processamento, à pesagem e ao armazenamento dos corpos de prova de PBS, mas simples e eficaz para comprovar a ocorrência de biodegradação. Foi verificada perda de massa crescente durante o período do experimento. Houve, em média, 1,0%, 2,4% e 4,3% de perda de massa para 3, 6 e 9 semanas de experimento, respectivamente. Esse fato, somado aos indícios físicos macroscópicos encontrados na análise visual, à degradação superficial crescente verificada nas imagens obtidas em MEV e à redução geral do desempenho mecânico do PBS no ensaio de tração evidenciaram a evolução da biodegradação com o tempo de ensaio. Ainda, a diminuição de grupos carbonila da ligação éster (redução do IC), verificada por FTIR, indica o acontecimento de hidrólise de ligações ésteres do PBS, principal mecanismo de biodegradação.

A análise das propriedades térmicas e estruturais mostrou que o comportamento térmico, a estabilidade térmica e a estrutura cristalina do PBS não sofreram mudanças significativas com a ocorrência e a evolução da biodegradação. Portanto, os ensaios de DSC, TGA e DRX não foram eficientes para evidenciar o acontecimento de biodegradação, pelo menos enquanto ela possuir apenas efeito superficial, como foi o caso desse experimento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro é sugerido o ensaio de biodegradação em solo de compostagem, com acompanhamento por perda de massa, para o compósito formado por matriz de PBS e reforço de fibra natural, compósito extremamente ecológico e favorável ao meio ambiente. É possível analisar como a presença de fibra, o conteúdo volumétrico de fibra e a forma como a fibra está distribuída na matriz de PBS influenciam no processo de biodegradação. Ainda é possível avaliar os parâmetros de processamento por extrusão para incorporação da fibra ao PBS e a influência da fibra nas propriedades térmicas e mecânicas do PBS.

REFERÊNCIAS

- ADAMOPOULOU, E. **Poly (butylene succinate)**: a promising biopolymer. 2012. 137 f. Tese - School of Chemical Engineering, Department of Industrial Management and Technology, Athens.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6003**: standard test method for determining weight loss from plastic materials exposed to simulated municipal solid-waste (msw) aerobic compost environment. West Conshohocken, 2005
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6400**: standard specification for labeling of plastics designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities. West Conshohocken, 2012
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D883**: standard terminology relating to plastics. West Conshohocken, 2012
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G160**: standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil burial. West Conshohocken, 2012
- ANANKAPHONG, H. et al. Effect of rubberwood content on biodegradability of poly (butylene succinate) biocomposites. **International Journal of Polymer Science**, Thailand, v. 2015, 2015.
- BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011. Disponível em: <www.dema.ufcg.edu.br/revista>. Acesso em: 10 out. 2016.
- CALABIA, B. P et al. Biodegradable Poly (butylene succinate) Composites Reinforced by Cotton Fiber with Silane Coupling Agent. **Polymers**, Japan, v. 2013, n.5. p. 128-141, 2013.
- CARVALHO, L. F. M. **Tratamento de fibras de carnaúba [copernicia prunífera (miller) h. e. moore] para o desenvolvimento de compósito biodegradável com matriz de polihidroxibutirato**. 2011. 109 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- COSTA, C. Z. et al. Degradação microbológica e enzimática de polímeros: uma revisão. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. XY, n. 00, p.1-9, 2014.
- COSTA, C. S. **Avaliação da biodegradação de compósitos de poli (3-hidroxibutirato)/nanopartículas obtidas a partir de farelo de milho**. 2012. 54 f. Projeto (Graduação) - Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- DE PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009. 286 p.

DING, M. et al. Study on the enzymatic degradation of PBS and its alcohol acid modified copolymer. **Biodegradation**: Springer Science and Business Media, n. 23, p. 127-132, 2010.

DING, M. et al. Study on the Enzymatic Degradation of Aliphatic Polyester–PBS and Its Copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 24, p. 2902-2907, 2011.

FERREIRA, L. P. et al. Preparo de nanocompósitos de poli (succinato de butileno) (PBS) e argila motmorilonita organofílica via polimerização in situ. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v.24, n. 5, p. 604-611, 2014.

FONSECA, C. C. **Produção e utilização do biopolímero poli(hidroxibutirato) (PHB) em embalagens alimentícias**. 2014. 64 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Engenharia Bioquímica, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.

FURTADO, S. C. R. **Cálculo estrutural numérico e experimental da carenagem de um veículo**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado) Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.

HASSAN, E. et al. Dynamic mechanical properties and thermal stability of poly (lactic acid) and poly (butylene succinate) blends composites. **Journal of Fiber Bioengineering and Informatics**, Shanghai, v.6, n.1, p.85-94, 2013.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 14040**: environmental management: life cycle assessment: principles and framework. 1997.

LIU, L. et al. Biodegradability of poly (butylene succinate) (PBS) composite reinforced with jute fibre. **Polymer Degradation and Stability**, Shanghai, n.94, p. 90-94, 2009.

NATUREPLAST. **Biopolyester PBE 003 BB**: fiche technique. France, 2012.

NORME FRANÇAISE. **NF EN 13432**: Emballage: exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodegradation. 2000.

PHUA, Y. J. et al. Biodegradability studies of poly(butylene succinate)/organo montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions: Effects of clay loading and compatibiliser. **Polymer Degradation and Stability**, Penang, n.97, p. 1345-1354, 2012.

SHOWA DENKO. **Bionolle**: biodegradable aliphatic polyester. Tokyo, 2015.

VIEIRA, M. M. G. **Desenvolvimento de compostos poliméricos biodegradáveis modificados com cargas e fibras naturais vegetais**. 2010. 198 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

VINHAS, G. M. et al. Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. **Química Nova**, Recife, v. 30, n. 7, p. 1584-1588, 2007.

WU, W. et al. Morphology, thermal, and mechanical properties of poly(butylene succinate) reinforced with halloysite nanotube. **Polymer Composites**, v. 35, p. 847-855, 2014.